



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

Recuperación de metales a partir de baterías níquel-hidruro metálico usando disolventes eutécticos profundos.

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA DE MATERIALES

Por:

Midori Landa Castro

Directores:

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Dr. Jorge Iván Aldana González

Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales

Ciudad de México, Septiembre 2018

Si no puedes ser pino alto y robusto
que en las cumbres se baña de esplendor,
no te aflijas por ello, sé un arbusto;
pero entre los arbustos sé el mejor.

E. Sánchez

La realización del presente trabajo de investigación se realizó bajo la dirección de la Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha y el Dr. Jorge Iván Aldana González en la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco y; se realizó una estancia de investigación en la Universitat de Barcelona, España, bajo la dirección de la Dra. Elvira Gómez Valentín.

Agradezco a dichas instituciones por la oportunidad y confianza, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado con la Beca Mixta 2017-2018 otorgada al número de beca 615421.

RECONOCIMIENTOS.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada durante el periodo de mis estudios de Tesis, Septiembre 2016 – Agosto 2018 y por el apoyo brindado con la Beca Mixta para la realización de una estancia de investigación.

A mi alma Mater la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (UAM-A) por el apoyo económico para el desarrollo de mi estancia en la Universitat de Barcelona, España, y la presentación de trabajos en “ESC 2018 Joint International Meeting” Cancún.

A la Universitat de Barcelona, Facultad de Química y Física, España, por permitir realizar mi estancia de investigación en el laboratorio de Electrodeposición, la facilidad por el uso de reactivos, materiales del laboratorio y el otorgamiento de un seguro médico para el uso de sus instalaciones, por el acceso a los laboratorios de caracterización, Microscopia Electrónica de barrido, Difracción de rayos X, Espectrometría de fotoelectrones de rayos X, además de tener la oportunidad de trabajar con la Dra. Elvira Gómez Valentín investigadora de reconocimiento a nivel internacional, a los técnicos encargados de los laboratorios de caracterización por el apoyo brindado para la interpretación de los resultados.

A los laboratorios de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Absorción Atómica, del Instituto Politécnico Nacional (IPN), en la obtención de las imágenes de SEM y datos de la Espectroscopia de Absorción Atómica y a la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada por su apoyo

A los distinguidos miembros del jurado de la presente tesis, Dra. Elsa Miriam Arce Estrada, Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar, Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé y a la Dra. María G. Montes de Oca Yemha.

AGRADECIMIENTOS

En lo pequeño, está la grandeza...

A mis padres, lo máspreciado de mi mundo, por su apoyo, gracias por cuidarme, protegerme, llegar hasta los límites por mi bienestar, por no doblegarse ante las adversidades que se les presentaron, gracias por enseñarme el mundo, a mi Papá, eres el mejor del mundo, un mil oficios, con tal de ver nuestros sueños realizados, dando siempre apoyo incondicional, presente siempre en nuestras vidas, a mi Mamá, eres única y excepcional, supiste exactamente lo que necesitábamos, guiándonos siempre por el buen camino, más que una Madre eres también una gran amiga, espero que todo, su amor, esfuerzo y entrega estén siendo recompensados. A mis hermanas y mejores amigas Miriam y Mireya, gracias por compartir tantos momentos juntas, por su amor y apoyo incondicional, gracias por sentirse orgullosas de mí, por pensar que quieren seguir mis pasos, hoy les digo no solo los sigan, sean mejores, que yo.

A mi familia, unida como ninguna otra, siempre presentes. Los momentos inolvidables y consejos de mi abuelita Edu, gracias por sentirse orgullosa de mí, el amor incondicional de mi abuelita María, gracias por formar parte de mi vida. A Daniel, por ser mi compañero y amigo en esta gran etapa de mi vida, gracias por escucharme, aconsejarme, reír, llorar y compartir momentos inolvidables en mi vida, eres un ser especial y maravilloso.

A la Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha, por confiar en mi la apertura de una puerta, para el desarrollo de estancias en el extranjero, siempre disponible para la elaboración de este proyecto, por guiarme a lo largo de este periodo, una persona excepcional, un ejemplo a seguir.

Al Dr. Jorge Iván Aldana González por confiarme el desarrollo de este gran proyecto, siempre disponible con una gran sonrisa, gracias por enseñarme que la vida se debe de vivir al máximo cada día, disfrutando de todo, una persona maravillosa.

A la Dra. Elvira Gómez Valentín por recibirme en su Universidad, y compartir sus amplios conocimientos conmigo, por su paciencia y confianza, además por enseñarme a apreciar las pequeñas cosas del mundo, solo se vive una vez. Una persona única y admirable, que siempre se interesada en aprender del mundo.

Al Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé, gracias por brindarme tiempo y apoyo para el desarrollo de la tesis aún sin ser mi asesor, es una persona admirable siempre comprometido con desarrollar investigación de calidad.

Al Dr. Mario Alberto Romero Romo una persona extraordinaria, siempre dispuesto a darte una mano, gracias por su apoyo incondicional, e interés de su parte, para que logre desarrollarme en otras áreas necesarias para mi formación.

A mis compañeros y amigos, del grupo de trabajo, Lety, Iliana, Víctor y Francisco, en ustedes encontré apoyo y amistad, me enseñaron a ver el mundo de diferente forma, gracias por esos momentos inolvidables.

INDICE GENERAL

RECONOCIMIENTOS.....	IV
AGRADECIMIENTOS.....	V
INDICE GENERAL.....	VII
INDICE DE FIGURAS	IX
INDICE DE TABLAS	XIII
RESUMEN	XIV
ABSTRACT	XVI
JUSTIFICACIÓN	XVIII
HIPÓTESIS	XVIII
OBJETIVOS.....	XIX
OBJETIVO GENERAL.....	XIX
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	XIX
Capítulo 1 . Antecedentes y estado del arte	1
1.1 Extracción y aplicación del Co y Ni.....	1
1.2 Baterías Níquel- Metal e Hidruro (Ni-MH).	1
1.3 Recuperación por procesos Metalúrgicos.....	3
1.4 Recuperación de metales por medios ácidos.	5
1.5 Líquidos Iónicos.....	7
1.6 Disolventes eutécticos profundos (DEP).....	8
1.7 Electrodepósitos de metales en disolventes eutécticos profundos (DEP) y en agua.	10
1.8 Modelos teóricos de nucleación y crecimiento.	12
1.8.1 Modelo de nucleación instantánea y progresiva de Scharifker y Hills.....	12
1.8.2 Modelo de nucleación y crecimiento 3D propuesto por Scharifker y Mostany.	14
1.8.3 Proceso de adsorción.....	16
1.8.4 Modelo de nucleación y crecimiento Palomar et al.....	17
1.8.5 Modelo de nucleación y crecimiento Mejía et al.....	18
1.8.6 Cinética de nucleación y crecimiento controlado por difusión de fases bimetálicas.	19
Capítulo 2 . Metodología.....	21
2.1 Obtención y caracterización de los polvos de la batería Ni-MH.....	21
2.1.1 Desarmado de la batería.	21

2.1.2 Caracterización.....	22
2.2 Preparación de los DEP, disoluciones ácidas y lixiviación de los polvos de la batería Ni-MH.	22
2.2.1 Preparación de los DEP y disoluciones ácidas.....	22
2.2.2 Caracterización de los lixiviados por Absorción Atómica.	24
2.3 Estudios electroquímicos.....	24
2.3.1 Caracterización de los electrodepuestos de níquel y cobalto, con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).....	25
Capítulo 3 Recuperación de Ni y Co a partir de las baterías Ni-MH.....	26
3.1 Difracción de rayos X de los polvos del ánodo y cátodo de las baterías Ni-MH.	26
3.2 Caracterización por Espectroscopía de Absorción Atómica.	27
3.3 Análisis de la electrodeposición de Co y Ni a partir de los DEP 1ChCl: 2Etilenglicol y 1ChCl: 2Glicerol, por medio de técnicas electroquímicas.....	28
3.3.1 Transitorios potencioestáticos.....	30
3.4 Análisis de la electrodeposición de Ni y Co a partir del DEP 1ChCl: 2Urea, por medio de técnicas electroquímicas.....	32
3.4.1 Voltamperometrías cíclicas, Ánodo+1ChCl: 2Urea lixiviado durante 4 y 24 h.....	33
3.4.2 Voltamperometrías cíclicas, cátodo+1ChCl: 2Urea lixiviado durante 4 y 24 h.....	35
3.4.3 Respuestas obtenidas por cronoamperometría de los polvos del ánodo y cátodo en 1ChCl: 2Urea lixiviados durante 4 y 24 h.	39
3.4.4 Transitorios potencioestáticos y ajuste con el modelo de Díaz-Morales para aleaciones bimetálicas.....	44
3.4.5 Análisis de los electrodepuestos de Ni y Co por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).....	51
3.5 Conclusiones.	53
Capítulo 4 Influencia del sustrato (GC, Au/Ti/Si y Pt) en la electrodeposición de cobalto a partir de un disolvente eutéctico profundo.....	55
4.1 Metodología.....	55
4.1.1. Preparación de 0.1 M CoCl_2 en DEP (1Cloruro de colina: 2Urea).	55
4.1.2. Caracterización de los electrodepuestos sobre los sustratos utilizados, carbón vítreo, Oblea de Au/Ti/Si, Platino (policristalino) bola.....	56
4.2. Electrodeposición de Co en 0.1 M CoCl_2 (1ChCl:2Urea).....	56
4.2.1 Blanco de la solución, DEP (1ChCl:2Urea).....	56
4.2.2. Electrodeposición de Co sobre un sustrato de carbón vítreo.....	57
4.2.2.1 Transitorios potencioestáticos y ajuste con el modelo Palomar-Pardavé.....	61
4.2.3 Electrodeposición de Co sobre una oblea de Au semilla.	67

4.2.3.1 Transitorios potencioestáticos y ajustes teóricos.	69
4.2.4 Electrodeposición de cobalto sobre un sustrato de platino policristalino bola.	78
4.2.4.1 Transitorios potencioestáticos y ajuste teórico.	79
4.3 Conclusiones.	84
Perspectivas a futuro.	86
Bibliografía	87

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Disección de la batería Ni-MH [22].	3
Figura 1.3. Representación esquemática de un diagrama de fases binario de un DEP (1ChCl: 2Urea) [63].	10
Figura 2.1 a) Batería Ni-MH utilizada, b) papel separador, c) rejilla metálica (ánodo), d) polvo de metal (ánodo) y, e) polvo de metal (cátodo).	21
Figura 3.1. Difractogramas de rayos X obtenido de las baterías gastadas de Ni-MH para los polvos de A) Ánodo y B) Cátodo.	27
Figura 3.2. Voltamperometrías cíclicas obtenidos en el sistema GC/ChCl:Glicerol+ lixiviado del cátodo A) 4 y B) 24 h, ánodo C) 4 y D) 24 h, a diferentes velocidades de barrido.	29
Figura 3.3. Voltamperometrías cíclicas obtenidos en el sistema GC/ChCl:Etilenglicol+ lixiviado del cátodo A) 4 y B) 24 h, ánodo C) 4 y D) 24 h, a diferentes velocidades de barrido.	30
Figura 3.4. Transitorios potencioestáticos a 80 °C. A) -0.78 V, GC/ChCl: Glicerol + lixiviado del cátodo por 4 h, GC4H, GC/ChCl: Etilenglicol + lixiviado del cátodo por 4 h, EC4H, GC/ChCl: Glicerol + lixiviado del ánodo por 24 h, GA24H, y GC/ChCl: Etilenglicol + lixiviado del ánodo por 24 h, EA24H. B) GC/ChCl: Etilenglicol + lixiviado del cátodo por 4 h. GC/ChCl: Glicerol + lixiviado del cátodo por 4, GC/ChCl: Glicerol + lixiviado del cátodo por C) 4 horas y D) 24 horas.	31
Figura 3.5. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de la lixiviación del cátodo en 1ChCl: 2Urea a 80 °C y 5 mVs ⁻¹ , a diferentes tiempos de lixiviación A y B) 1, 2, 4 y 6 h, C y D) 8, 10, 15 y, 24 h.	33
Figura 3.6. Voltamperogramas cíclicos obtenidos por un estudio de velocidad, realizado en el sistema GC/1ChCl:2Urea+ lixiviado del ánodo por 4 h, a 80 °C, a diferentes velocidades de barrido.	34
Figura 3.7. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido, realizado en el sistema GC/1ChCl:2Urea+ lixiviado del ánodo por 24 h, a 80 °C.	35

Figura 3.8. Voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, obtenidas del sistema GC/1ChCl: 2Urea+ lixiviado del cátodo por A) 4 y B) 24 h, a 80 °C.....	36
Figura 3.9. Voltamperometrías cíclicas a 20 mVs ⁻¹ y 80 °C del sistema GC/1ChCl:2Urea + lixiviado del cátodo A) por 4 y 24 h y B) comparativo entre el sistema de GC/1ChCl:2Urea + lixiviado del cátodo por 24 h con los sistemas de 10 mM de CoCl ₂ y NiCl ₂ en 1ChCl:2Urea a 50 mVs ⁻¹	37
Figura 3.10. Cronoamperometrías a -0.79 V y 80 °C en el DEP de 1ChCl: 2Urea.	40
Figura 3.11. j-t transitorios en el sistema 1ChCl: 2Urea + lixiviado del cátodo por 4 h, con un electrodo de carbón vítreo a 80 °C, desde potenciales de -0.71 a -0.79 V.	40
Figura 3.12. Análisis de los adimensionales teóricos y experimentales registrados a A) -780 y B)-790 mV en el sistema GC/ChCl: urea + lixiviado del cátodo por 4 h, usando el modelo de Sharifker y Hills [71].	41
Figura 3.13. j-t transitorios en el sistema 1ChCl: 2Urea + lixiviado del cátodo por 24 h, con un electrodo de carbón vítreo a 80 °C, desde potenciales de -0.70 a -0.79 V.	42
Figura 3.14. Adimensionales teóricos y transitorios de densidad de corriente experimental registrados A) -770, B)-780 y C)-790 mV en el sistema GC/ChCl: urea + lixiviado del cátodo por 24 horas.	43
Figura 3.15 Transitorios potencioestáticos de corriente en el lixiviado del cátodo obtenidos a potenciales de A) -0.70 y B) -0.76 V por 24 h en 1ChCl: 2Urea a 80 °C. La línea sólida muestra el ajuste teórico con la ecuación (56).....	45
Figura 3.16 j-t transitorios de la electrodeposición de Co-Ni sobre carbón vítreo sin la contribución de j _{RW} definida por la ecuación (30) a potenciales de A) -0.7 a -0.74 V y B) -0.75 a -0.79 V y C) la variación de j _{RW} con respecto al potencial aplicado.	46
Figura 3.17. A) Dependencia exponencial de P2 (N ₀) y B) Dependencia lineal de la reducción del agua residual sobre el electrodeposición de Co-Ni en función del potencial. ...	47
Figura 3.18. Curva experimental obtenida A)-0.7 y B) -0.76 V, cada una con su ajuste teórico (Ec. 57), se observan sus contribuciones de j _{Co-Ni} y j _{WR} obtenidas con las ecuaciones (27) y (34); respectivamente, C)-0.7 y D) -0.76 V.	48
Figura 3.19. A) Dependencia exponencial de P2 (N ₀) y B) Dependencia lineal de la reducción del agua residual sobre el electrodeposición de Co-Ni en función del potencial. ...	50
Figura 3.20 j-t transitorios de la electrodeposición de Co-Ni sobre carbón vítreo sin la contribución de j _{RW} definida por la ecuación (30) a potenciales de A) -0.7 a -0.74 V y B) -0.75 a -0.79 V y C) la variación de j _{RW} con respecto al potencial aplicado.	51
Figura 3.21 Imagen MEB del electrodeposición de Co-Ni obtenida a 80°C, -0.78 V y 300 s, sobre carbón vítreo, a partir de los polvos del cátodo de la batería Ni-MH lixiviado por 24 h en 1ChCl: 2Urea.	52

Figura 3.22 EDX de los electrodepósitos de los polvos del cátodo sobre carbón vítreo lixiviados durante 24 horas en 1ChCl: 2Urea, i-t a -0.78 V a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 3 tiempos diferentes a) 300, b) 600 y c) 1200 s.	52
Figura 4.1. Voltamperometría cíclica a 50 mVs^{-1} en un DEP a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando los electrodos de trabajo: a) Carbón vítreo, b) Au bola (policristalino) y c) Platino (policristalino) bola. .	57
Figura 4.2. Voltamperogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo de carbón vítreo en DES a) blanco de la solución, y DES con 0.1 M CoCl_2 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a los límites de potencial b) -1.2 a 1.2 V , c) -1.23 a 1.2 V y d) -1.36 a 1.2 V	58
Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo de carbón vítreo en el DEP a) blanco de la solución, y DES con 0.1 M CoCl_2 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a los límites de potencial b) -1.55 a 1.2 V y c) -1.68 a 1.2 V	59
Figura 4.4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 50 mVs^{-1} a partir del DEP con 0.1 M CoCl_2 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, con límites de potencial de a) -1.23 a 1.2 V , b) Tiempos de espera durante 30 s a -1.2 V , con los mismos límites de potencial, ambos realizados sobre carbón vítreo. .	59
Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 50 mVs^{-1} a partir del DEP con 0.1 M CoCl_2 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, con límites de potencial de a) -1.36 a 1.2 V , b) Tiempos de espera durante 60 s a -0.46 V , con los mismos límites de potencial, ambos realizados sobre carbón vítreo.	60
Figura 4.6. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 50 mVs^{-1} con un electrodo de carbón vítreo a partir del DEP con 0.1 M CoCl_2 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, con límites de potencial de a) -1.39 a 1.2 V , b) Tiempos de espera durante 60 s a -1.39 V , con los mismos límites de potencial.	60
Figura 4.7. j-t transitorios en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DEP de ChCl y urea con un electrodo de carbón vítreo a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, desde los potenciales de -1.02 a -1.20 V	62
Figura 4.8 Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -1.16 V	62
Figura 4.9. Curva experimental obtenida a -1.16 V y A) su ajuste teórico con la Ec. 31, B) se observan sus contribuciones de j_{3D} y j_{WR} obtenidas con las ecuaciones (33) y (34), respectivamente.	64
Figura 4.10. E-t transitorios en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de carbón vítreo a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$	65
Figura 4.11. Imagen de MEB de electrodeposición de Co a partir de 0.1 M CoCl_2 en $1\text{ChCl}:2\text{Urea}$ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ en GC a A) -1.12 , B) -1.15 y C) -1.3 V , D) análisis EDX de la superficie del electrodo.	66
Figura 4.12. Voltamogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo Au bola en el DEP con 0.1 M CoCl_2 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a los límites de potencial a) -1.15 a 0.5 V , b) -1.3 a 0.5 V , c) -1.4 a 0.5 V y d) -1.5 a 0.5 V	67

Figura 4.13. Voltamogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo Au/Ti/Si en el DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C a diferentes límites de potencial a) -1.25 a 0.62 V , b) -1.4 a 0.6 V y c) -1.5 a 0.7 V	68
Figura 4.14. Voltamperogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo Au bola en el DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C a dos límites de potencial a) -0.8 a 0.5 V y b) -0.9 a 0.5 V	69
Figura 4.15. j-t transitorios en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de Au bola a 70°C , desde los potenciales de -0.96 a 1.06 V	70
Figura 4.16. Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.98 V	70
Figura 4.17. Curva experimental obtenida a -0.98 V y A) su ajuste teórico con la Ec. (39), B) se observan sus contribuciones de j_{3D} , j_{ADS} y j_{WR} obtenidas con las ecuaciones (33), (27) y (34), respectivamente.....	71
Figura 4.18. E-t transitorios en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DES de cloruro de colina y urea en un electrodo de Au bola a 70°C	73
Figura 4.19. Imagen de MEB de electrodeposición de Co a partir de 0.1 M CoCl_2 en $1\text{ChCl}:2\text{Urea}$ a 70°C en Au/Ti/Si a A) -0.90V , B) -0.92V y C) análisis EDS de la superficie del electrodo.....	73
Figura 4.20. Patrón de difracción de DRX de la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Au/Ti/Si, a partir de un DEP con una concentración de 0.1 M CoCl_2 a 70°C con un potencial aplicado de -0.90 V durante 2 horas.	75
Figura 4.21. Patrón de difracción de DRX de la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Au/Ti/Si, a partir de un DEP con una concentración de 0.1 M CoCl_2 a 70°C con un potencial aplicado de -1.37 V durante 2 horas.	75
Figura 4.22. Datos XPS de la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Au/Ti/Si en DEP con una concentración de 0.1 M CoCl_2 a 70°C aplicando un potencial de -0.90 V durante 2 horas, a) Co 2p, b) O 1s y c) Au 4f.....	76
Figura 4.23 Datos XPS de la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Au/Ti/Si en DEP con una concentración de 0.1 M CoCl_2 a 70°C aplicando un potencial de -1.37 V durante 2 horas, con una carga de 4.3 C , 11.1 Ccm^{-2} a) Co 2p, b) O 1s y c) Au 4f.	76
Figura 4.24. Voltamperograma cíclico a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de Pt bola en una DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C , a los límites de potencial a) -0.7 a 1.0 V , b) -0.95 a 1.0 V , c) -1.0 a 1.0 V y d) blanco de la solución.	78
Figura 4.25. Voltamperogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo Pt bola en el DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C a los límites de potencial a) -1.31 a 1.0 V , b) -1.37 a 1.0 V , c) -1.46 a 1.0 V , d) -1.63 a 1.0 V , e) -1.7 a 1.0 V y f) blanco de la solución.	79
Figura 4.26. j-t transitorios en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de Pt bola a 70°C , desde los potenciales de -0.94 a -1.10 V	80

Figura 4.27 Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.98 V.....	80
Figura 4.28. Curva experimental obtenida a -0.98 V y A) su ajuste teórico con la Ec. 39, B) se observan sus contribuciones de j_{3D} , j_{ADS} y j_{WR} obtenidas con las ecuaciones (33), (27) y (34), respectivamente.....	81
Figura 4.29. E-t transitorios registrados en el sistema 0.1 M CoCl ₂ , en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de platino a 70 °C.	82
Figura 4.30. E-t transitorios registrados en el sistema 0.1 M CoCl ₂ , en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de platino a 70 °C.	83
Figura 4.31. Imagen de MEB de electrodeposición de Co a partir de 0.1 M CoCl ₂ en 1ChCl:2Urea a 70 °C en Pt (policristalino) a A) -0.94, B) -0.98 V y C) análisis EDX de la superficie del electrodo.....	84

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Ejemplos de procesos de reciclaje de baterías [25].	4
Tabla 1.2. Procesos recuperación de metales por medios ácidos.	6
Tabla 1.3 Investigaciones realizadas sobre recuperación de metales por medio de líquidos iónicos.....	7
Tabla 1.4. Disolventes eutécticos profundos basado en ChCl y DEH [60].....	9
Tabla 1.5. Expresiones resultantes del análisis de los máximos actuales para la nucleación instantánea y progresiva.	14
Tabla 2.1. DEP a base de cloruro de colina (ChCl) y su relación molar.	23
Tabla 3.1. Resultados del análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica, para el DEP de ChCl: Urea y la solución acuosa de 2.0 M H ₂ SO ₄	28
Tabla 3.2. Parámetros y datos cinéticos obtenidos de los transitorios de corriente potencioestáticos experimentales utilizando la ecuación (56).	45
Tabla 3.3. Parámetros y datos cinéticos obtenidos de los transitorios de corriente potencioestáticos experimentales utilizando la ecuación (57).	49
Tabla 4.1 Parámetros y datos cinéticos obtenidos de los transitorios de corriente potencioestáticos experimentales utilizando la ecuación (31).	64
Tabla 4.2. Parámetros y datos cinéticos obtenidos de los transitorios de corriente potencioestáticos experimentales utilizando la ecuación (39).	72
Tabla 4.3. Reacciones asociadas al mecanismo E _{3D} E _{WR} C propuesto, involucrado durante la electrodeposición potencioestática de nanopartículas de Co en un electrodo de Au/Ti/Si a partir del DES 1ChCl:2Urea.....	77

RESUMEN

El presente proyecto de investigación, se enfocó en el recobro de la aleación Co-Ni a partir de la lixiviación de los electrodos de las baterías Níquel-Metal Hidruro, Ni-MH, por medio de disolventes eutécticos profundos (DEP) a base de cloruro de colina (ChCl). Estos DEP no representan un problema de contaminación para el medio ambiente, porque son biodegradables. Se ha probado que los DEP disuelven óxidos metálicos, tomando lo anterior como una ventaja, en esta investigación la lixiviación fue realizada usando DEP a temperatura constante y tiempo variable del proceso. Los lixiviados de los polvos de los cátodos fueron analizados mediante espectroscopía de absorción atómica, donde el lixiviado de 24 h a 95 °C presentó 84% de Ni y 53.1% de Co con respecto a la capacidad lixivante de una disolución acuosa de 2.0 M H₂SO₄. A los lixiviados se estudiaron usando técnicas electroquímicas, Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA), para la obtención de los transitorios potenciostáticos de corriente de cada DEP a base de ChCl. A partir de estos resultados se determinó la cinética de nucleación y crecimiento de la aleación Co-Ni sobre el electrodo de carbón vítreo. Se muestra que los transitorios son descritos por un modelo que involucra la presencia de dos procesos que ocurren simultáneamente; la electroformación de la aleación Co-Ni mediante la nucleación y crecimiento controlado por la difusión de fases bimetálicas [1] y la reducción de agua residual en el DEP [2] sobre la superficie en crecimiento de estos núcleos. Los electrodepuestos fueron caracterizados por Espectroscopía de Energía Dispersa de Rayos X (EDX) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), donde se revela la presencia de la aleación Co-Ni con morfología esférica. Más aún, el estudio electroquímico de cada metal (Co y Ni) por separado a las mismas condiciones que los lixiviados, confirma la electrodeposición de la aleación. También, el electrodeposito de Co fue estudiado a partir del DEP en diferentes sustratos, carbón vítreo, Au/Ti/Si y Pt policristalino. Los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos con el electrodo de carbón vítreo fueron analizados con el modelo de Palomar-Pardavé et al [2], mientras que los transitorios con los electrodos de Au/Ti/Si y Pt policristalino fueron ajustados con el modelo descrito por Mejía-Caballero et al [3]. La caracterización por MEB del electrodeposito de Co sobre Au/Ti/Si, muestra una morfología de laminillas entre cruzadas dando una forma reticular, de aspecto tridimensional, 3D. El patrón de DRX y las mediciones de

Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos de Rayos X (XPS) realizado a la misma muestra tiene picos asociados al Co hexagonal. Los electrodeósitos preparados a potenciales más negativos que el máximo catódico, muestran la presencia de complejo de hidróxido de cobalto, $\text{Co}(\text{OH})_2$ tanto en DRX como en XPS, que confirma el modelo utilizado para su análisis de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos con la reducción de agua.

ABSTRACT

The present research project focused on the recovery of the Co-Ni alloy from the powders collected from both electrodes in Ni-Metal Hydride, Ni-MH, wasted batteries, through leaching with choline chloride-based deep eutectic solvents (ChCl-DES), which ultimately are not an environmental contamination problem, since they have proven to be biodegradable, although knowledge reveals that the DESs dissolve metal oxides. With this information, the leaching experiments here were then carried out exclusively on spent batteries powders at constant temperature, although varying the processing time. Analysis of the cathode powders leachates was done through atomic absorption spectroscopy (AAS), attaining the following: leaching for 24 h at 95 °C gave out 84% Ni and 53.1% Co referred to the leaching capacity of a 2.0 M H₂SO₄ solution. Further, the leachates were subjected to cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) studies to obtain experimental potentiostatic current density transients of each ChCl-DES processed, from which the nucleation and growth kinetics of the Co-Ni alloys was determined over the glassy carbon electrode. It was shown that the transients are appropriately described by a model involving the presence of two processes occurring simultaneously; namely, the electroformation of the Co-Ni alloy by means of diffusion controlled-nucleation and growth of the bimetal phases [1], and the DES residual water reduction [2] on the surface of nuclei during growth. The electrodeposits were characterized by means of X-rays Energy Dispersive Spectroscopy (EDX) and Scanning Electron Microscopy (MEB) that revealed the presence of the Co-Ni alloy with spheric morphology. Furthermore, the electrochemical study of each separate metal (Co and Ni) under the same conditions as the leachates, confirmed the alloy electrodeposition. Also, the Co electrodeposition was studied from the DES on different substrates, namely: glassy carbon, Au/Ti/Si and a Pt polycrystal. The potentiostatic current transients obtained on the glassy carbon electrode were analyzed aided by the Palomar-Pardavé et al., models [2] whereas the experimental data transients obtained using the Au/Ti/Si and the Pt polycrystal were fitted using the model described by Mejía-Caballero et al. [3] The Co electrodeposited on the Au/Ti/Si was characterized by MEB, which displayed a traversing lamellar morphology forming what looked like a 3D lattice. The DRX pattern and the results from X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) carried out on the same sample, exhibited peaks associated with hexagonal Co. The electrodeposits prepared at more

negative potentials than that of the cathodic maximum cathodic revealed the presence of the cobalt hydroxide, Co(OH)_2 complex, corroborated by DRX and XPS.

JUSTIFICACIÓN

La extracción de metales de alta ley a partir de procesos metalúrgicos que involucran la pirometalurgia e hidrometalurgia, aportan gran cantidad de contaminantes además de costos elevados por lo que; surge la necesidad de buscar nuevos métodos de recuperación de metales que satisfagan los requerimientos económicos y que sean amigables con el medio ambiente. Por ello el presente proyecto representa, desde varias perspectivas, una excelente alternativa para la recuperación de metales, empleando disolventes amigables con el medio ambiente como son los Disolventes Eutécticos Profundos (DEP), basados en cloruro de colina (ChCl), como una alternativa al recobro de los metales principalmente Co y Ni de las baterías Ni-MH, pues son de bajo costo, de fácil preparación, sus componentes son biodegradables, abundantes y de fácil acceso, además esto resolvería la problemática que representan las baterías Ni-MH en México. Actualmente, los DEP son estudiados para su aplicación en la recuperación de metales y se ha encontrado que ciertos óxidos metálicos presentan buena solubilidad en los DEP basados en ChCl , actuando como donadores de enlace de hidrógeno; particularmente, urea y etilenglicol

HIPÓTESIS

Los disolventes eutécticos profundos pueden lixiviar los componentes de una batería de desecho níquel-metal hidruro, y mediante técnicas electroquímicas recuperar el Ni y Co.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Recuperar los metales contenidos en baterías de Ni-MH a partir de la lixiviación de su contenido empleando disolventes eutécticos profundos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar el polvos provenientes del ánodo y cátodo de la batería Ni-MH por Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X.
- Efectuar la lixiviación de los polvos de las baterías Ni-MH en los disolventes eutécticos profundos a base de cloruro de colina.
- Comparar el recobro de Ni y Co a través de la lixiviación en ácidos y en los DEP empleando la técnica Absorción Atómica.
- Realizar la electrodeposición de Ni y Co por medio de técnicas electroquímicas, Voltamperometría Cíclica y Cronoamperometría.
- Determinar las condiciones electroquímicas óptimas, corriente y/o potencial, para recuperar los metales lixiviados.
- Determinar la influencia del tiempo, potencial y naturaleza del DEP en la recuperación electroquímica de los metales.
- Analizar los electrodeósitos de Ni y Co por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

Capítulo 1 . Antecedentes y estado del arte

1.1 Extracción y aplicación del Co y Ni.

El cobalto y níquel son metales significativos y versátiles a nivel industrial, y debido a sus propiedades de resistencia a temperaturas altas y a la corrosión, se han aplicado en revestimientos protectores [4] [5] [6]. La presencia del Ni aporta dureza y resistencia a la corrosión a los aceros inoxidables [7] [8], se han utilizado, en la producción de superaleaciones Co-Ni y; el uso más destacado ha sido en la fabricación de turbinas de gas para aviones comerciales y militares, generación de energía, propulsión marina, en la industria petroquímica, vehículos espaciales, submarinos, reactores nucleares, motores eléctricos militares, recipientes de procesamiento químico y tubos intercambiadores de calor [9] [10].

Sin embargo, la extracción y recuperación hidrometalurgia del Ni y Co está basada en procesos como: lixiviación ácida, trituración, molienda, secado, procesos pirometalúrgicos para las menas de sulfuros, lateritas (que incluyen óxidos y silicatos) y arseniuros, siendo los más importantes los sulfuros y lateritas, utilizando como medio lixivante al ácido sulfúrico (H_2SO_4) pero la disponibilidad de menas de sulfuros ha decrecido notablemente en los últimos años [11]. México al no ser un país productor de estos metales, requiere de comprarlos e importarlos de diversos países como Canadá, Australia, China, Rusia e Indonesia [12] [13]. Dados los elevados costos es necesario encontrar otras fuentes a partir de las cuales se puedan recuperar estos valiosos metales.

1.2 Baterías Níquel- Metal e Hidruro (Ni-MH).

En los años setenta, se desarrollaron para aplicaciones espaciales las baterías de níquel e hidrógeno (NiH_2) [14] y, en la década de los noventa aparecieron en el mercado las baterías secundarias que comprenden a las baterías Ni-Cd y Ni-MH, estas últimas compuestas por un 25% de Ni e hidróxido de potasio [15]. Estas baterías dada, su alta capacidad de carga rápida

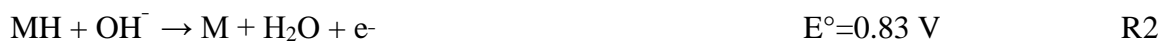
y, larga vida útil, son utilizadas en teléfonos móviles, cámaras digitales, computadoras y vehículos híbridos eléctricos [16].

Las baterías Ni-MH contienen una variedad de elementos metálicos, como las tierras raras presentes en grandes cantidades de, más del 50% en peso [17], lantano, neodimio, cerio, praseodimio, y en cantidades importantes el níquel y cobalto [18], estos componentes presentan aplicaciones en tecnologías actuales, p. ej. las baterías en automóviles híbridos y componentes de equipos electrónicos, lo que las vuelve importantes desde el punto de vista económico, industrial, tecnológico y ambiental [19]. Pero, estos elementos se encuentran formando compuestos químicos, dentro de los cuales existen óxidos metálicos [20].

La Figura 1 muestra una sección transversal de la batería Ni-MH, el electrodo positivo, en estado cargado, está constituido por oxihidróxido de níquel, en tanto que, el electrodo negativo, en estado cargado, está constituido de hidrógeno en forma de un hidruro metálico, el cual experimenta una reacción reversible de absorción-desorción de hidrógeno a medida que la batería es cargada y descargada. Una disolución acuosa de hidróxido de potasio es el componente principal del electrolito. Una cantidad mínima de electrolito se utiliza en este diseño de celda, con la mayor parte del líquido absorbido por el separador y los electrodos. Este diseño facilita la difusión de oxígeno al electrodo negativo al final de la carga para la reacción de recombinación de oxígeno. Esta es esencialmente una construcción de celdas secas, y la celda es capaz de operar en cualquier posición. Durante la descarga, el oxihidróxido de níquel se reduce a hidróxido de níquel, como se muestra en la reacción (R1) [21], donde “M” representa un componente intermetálico que puede ser de la forma AB₅ donde A es una mezcla de elementos de tierras raras (REE) de neodimio, lantano, cerio y praseodimio, B es aluminio, cobalto, manganeso o níquel [22].



y el hidruro metálico (MH) se oxida para formar el metal en la aleación M, como se muestra en (R2).



La reacción general (R3), en la descarga y carga es:

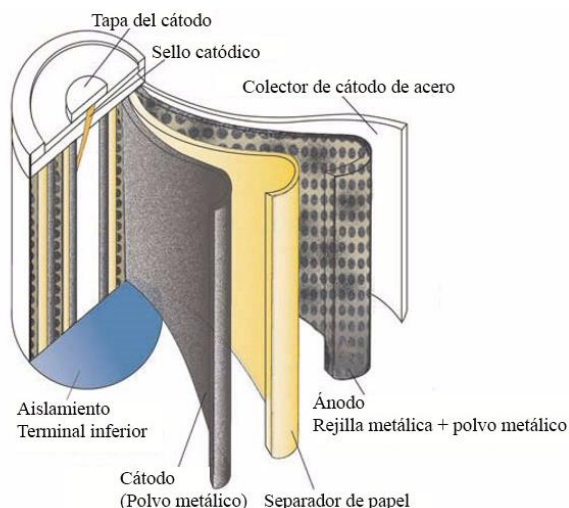


Figura 1.1. Disección de la batería Ni-MH [22]

El uso de baterías ha permitido el desarrollo de equipos portátiles; sin embargo, en México ha implicado un problema por la generación de residuos contaminantes. En 2008, sólo 1.76% de las baterías fueron recicladas, debido a la falta de métodos que permitan un proceso eficiente de reciclaje, estas son desechadas incorrectamente, terminando en basureros sanitarios, en tiraderos a cielo abierto y cauces de agua, por lo que al entrar en contacto con la humedad, la carcasa metálica se oxida liberando elementos como el mercurio, níquel, cadmio, litio, entre otros; contenidos en el ánodo y cátodo de dichas baterías, contaminando el suelo y mantos acuíferos al instante [23]. Para 2012, se generaron aproximadamente 35 000 toneladas de baterías gastadas en México [24].

1.3 Recuperación por procesos Metalúrgicos.

En otros países, se ha comenzado a trabajar en procesos de recuperación de metales a partir de materiales que son considerados un desecho, como son las baterías, lo cual ha dado origen

a diversos métodos de recuperación, que incluyen procesos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos o ambos piro-hidrometalúrgicos (Tabla 1), que permiten la separación selectiva [25]. En la hidrometalurgia se emplean medios ácidos concentrados en una etapa de lixiviación para transferir metales de interés desde la fase sólida a la solución acuosa [26]. Uno de los ácidos mayormente empleados es el ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado con una capacidad de recuperación de hasta 80% de tierras raras contenidas en baterías gastadas Ni-MH [27]. También, se ha utilizado como agente lixivante el ácido clorhídrico (HCl), resultando ser más prometedor que el H_2SO_4 en la recuperación Ni y Co con una eficiencia entre 99.4 y 99.9% [28]. Este método de recuperación con ácidos ha mostrado una reducción aproximada del 30% en el costo de los productos finales en comparación con los preparados con productos primarios [29]. Los procesos de separación de metales de baterías Ni-Cd, Ion-Li, Zn-Carbono y Ni-MH por medio de una disolución lixivante, como: HCl, agua regia y H_2SO_4 han sido evaluados [30] [31]. Como es sabido, los procesos hidrometalúrgicos generan millones de toneladas de desechos del producto de los procesos de molienda y lixiviación en la extracción de metales, que potencialmente pueden dañar el medio ambiente, al mismo tiempo que representan un riesgo para las personas que entran en contacto con ellos, pues muchas veces son desechados de una manera poco responsable, contaminando las aguas subterráneas [32]. Los componentes metálicos contenidos en las pilas se encuentran formando compuestos químicos, dentro de los cuales existen óxidos metálicos, representando un problema, porque son poco solubles en disolventes convencionales [20]. Los óxidos metálicos son insolubles en gran parte de los diferentes tipos de disolventes moleculares y generalmente son solo solubles en ácido o álcali: a esto se le suma la complejidad de los procesos debido a la diversidad de materia prima como óxidos, metales, escorias, aleaciones, etc. [33]. En la Tabla 1.1, se muestran ejemplos de proceso de reciclaje de las baterías empleando diferentes rutas, así como materiales tratados y sus limitaciones.

Tabla 1.1. Ejemplos de procesos de reciclaje de baterías [25].

Proceso	Ruta	Material tratado	Limitaciones	Observaciones
SUMITOM I	Pirometalúrgico	Células domésticas: alcalinas, Zn-C, Zn-aire y mercurio	Baterías NiCd y Pb-Ácido	El proceso de reciclaje de las baterías de litio está patentado.
RECYTEC	Pirometalúrgico	La mayoría de las baterías, incluidas las lámparas fluorescentes	Baterías NiCd	

SNAM-SAVAM	Pirometalúrgico	Originalmente baterías de NiCd y residuos de Cd		El proceso trata baterías NiMH desde 1995 y Li-ion desde 2000. En 2009, comienza a procesar baterías alcalinas y salinas
INMETCO	Pirometalúrgico	El polvo de los hornos que contienen hierro, zinc y plomo. También, varios tipos de baterías: NiCd, NiMH, NiFe, Li-ion y Zn-Mn	Mercurio	
WAEZ	Pirometalúrgico	Zinc que lleva el material, tal como polvo del horno de arco, tratamiento del polvo de los hornos, baterías del Zn-C y baterías alcalinas	Mercurio	
ACCUREC	Pirometalúrgico	NiCd, NiMH y baterías que contienen Zn		Una etapa hidrometalúrgica se utiliza en el proceso de reciclaje de baterías NiMH para recuperar metales de tierras raras. El proceso de reciclaje de iones de litio se está desarrollando.
TNO	Hidrometalúrgico	Baterías NiCd		
BATENUS	Hidrometalúrgico	La mayoría de las baterías	Mercurio	
ZINCEX	Hidrometalúrgico	Materiales de cojinetes de zinc	Mercurio	
RECUPYL	Hidrometalúrgico	La mayoría de las baterías	NiCd, plomo y baterías de botón	
UMICORE	Piro-Hidrometalúrgico	Baterías Li-ion and NiMH	NiCd	

1.4 Recuperación de metales por medios ácidos.

En Japón, se estimó que para el año 2000 aumentaría la demanda de baterías, la cual fue cubierta por las baterías recargables Ni-MH, dada esta necesidad se investigaron métodos de recuperación de metales valiosos, haciendo uso de los procesos hidrometalúrgicos, los cuales involucran la disolución de metales de la chatarra de baterías gastadas, obteniendo un licor de lixiviación a partir del cual se separan los metales de forma selectiva [34]. Los medios lixiviantes ácidos son los más utilizados como las soluciones de 2.0 M H₂SO₄ (ver Tabla 1.2) y 6.0 M HCl; posterior a la lixiviación de las baterías se precipita el Ni y Co con ácido oxálico, obteniendo finalmente oxalato de níquel y cobalto [35]. Siguiendo el mismo proceso ácido para la recuperación de metales valiosos a partir de baterías ion-litio, se emplearon oxalato y Cyanex272 para sintetizar el material del electrodo LiCoO₂ y finalmente separar el cobalto [36], tomando en cuenta que la recuperación de metales se realiza a partir de medios lixiviantes ácidos, se ha buscado una recuperación selectiva, del níquel (Ni), cobalto (Co) y

tierras raras como el lantano (La) y neodimio (Nd), empleando diferentes métodos como la síntesis de un adsorbente a partir de MgFe-LDH-A este se dispersa en una solución de Cyanex 272, después es filtrado con HCl o ácido oxálico hasta obtener LaCl_3 y Nd_2O_3 [37]. El uso de medios lixiviantes ácidos, genera una alta concentración de residuos, los cuales no se pueden desechar directamente al medio ambiente, esto generó la búsqueda de nuevos lixiviantes de menor impacto ecológico como el jugo de limón empleado a 90 °C para obtener $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ después de una precipitación selectiva por medio de ácido oxálico [38].

Tabla 1.2. Procesos recuperación de metales por medios ácidos.

Año	Metales	Medio	Artículo	Referencia
1999	Ni, Co, Fe	2M H_2SO_4	P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, K. Inoue. <i>Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable Batteries</i> , Journal of Power Sources, 77 (1999) Japan. 116–122	[39]
2002	La, Ce	2M H_2SO_4	L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M.R. Montereali. <i>Rare earths recovery from NiMH spent batteries</i> , Hydrometallurgy 66 (2002) Rome Italy. 135–139	[27]
2006	Ni, Co, La, Ce	3M H_2SO_4	J. Nan, D. Han, M. Yang, M. Cui, X. Hou, <i>Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries</i> , Hydrometallurgy 84 (2006) China, 75–80	[40]
2008	Ni, Co	3M H_2SO_4 , 3M HCl	M.A. Rabah, F.E. Farghaly, M.A. A-E Motaleb. <i>Recovery of nickel, cobalt and some salts from spent Ni-MH batteries</i> , Waste Management 28 (2008) Cairo, Egypt. 1159–1167	[29]
2009	Ni, Co, Fe	2M H_2SO_4 , Agua regia	D. A. Bertuol, A. M. Bernardes, J. A. S. Tenório. <i>Spent NiMH batteries. The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals</i> , Journal of Power Sources 193 (2009) Brazil, 914–923	[41]
2013	Tierras raras (La)	2M H_2SO_4 , 2M HCl	M.S. Gasser, M.I. Aly, <i>Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel-metal-hydride batteries using synthetic adsorbent</i> , International Journal of Mineral Processing 121 (2013) Egypt, 31–38	[42]
2015	Tierras raras	2M H_2SO_4 , 2M HCl	X. Yun, X. Liansheng, T. Jiying, L. Zhaoyang, Z. Li, <i>Recovery of rare earths from acid leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using solvent extraction</i> , Journal of rare earths 31 (2015) China, 1348	[43]
2017	Ni, Co, Mn, Tierras raras	1M H_2SO_4	P. Meshram, H. Somani, B. D. Pandey, T. R. Mankhand, H. Deveci, Abhilash. <i>Two stage leaching process for selective metal extraction from spent nickel metal hydride batteries</i> , Journal of Cleaner Production 157 (2017) India, 322-332	[44]

Sin embargo, los efectos provocados por el H_2SO_4 y HCl en los humanos y el medio ambiente son perjudiciales, tienen consecuencias desfavorables como cambios en el metabolismo, dermatitis, muerte de células y carcinogénesis [45] [46]. Estos ácidos no son desechados directamente al suelo, contaminan en gran medida las aguas subterráneas, algunas concentraciones son consideradas como letales, generalmente se mantienen en confinamiento o se utilizan como estabilizadores de pH [47]. Esta problemática exige una solución urgente por lo que en años recientes, se han realizado estudios para encontrar nuevos métodos de extracción más económicos y con bajo impacto ambiental dentro de los cuales se encuentran los líquidos iónicos (ILs, Ionic Liquids) [48].

1.5 Líquidos Iónicos.

Los LI's son simplemente líquidos que están compuestos de iones, por lo que el termino más correcto utilizado es “sales fundidas”, con bajos puntos de fusión (por debajo de 100 °C). Además, los LI's son considerados ecológicos y han llegado a sustituir a los disolventes orgánicos convencionales [49], son líquidos a temperatura ambiente, incoloros, con baja viscosidad, y pueden ser manipulados fácilmente [50]. Éstos presentan alta estabilidad térmica, presiones de vapor despreciables y capacidad para disolver materiales orgánicos e inorgánicos [51]. Algunas de estas propiedades notables están determinadas por la estructura e interacción de los iones en la sal fundida., así como de la selección adecuada de cationes y aniones, los cuales se consideran buenos candidatos para la síntesis química y extracción [52]. En la tabla 1.3, se muestran algunas investigaciones realizadas con IL's a partir del 2014, para la recuperación de metales.

Tabla 1.3 Investigaciones realizadas sobre recuperación de metales por medio de líquidos iónicos.

Año	Metales	Medio	Articulo	Referencia
2014	Co, Ni, Tierras raras	IL's	T. V. Hoogerstraete, K. Binnemans. <i>Highly efficient separation of rare earths from nickel and cobalt by solvent extraction with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium nitrate: a process relevant to the recycling of rare earths from permanent magnets and nickel metal hydride batteries</i> , Green Chemistry 16 (2014) Belgium, 1506-1594	[53]

2014	Co, Mn, Tierras raras	IL's	K. Larsson, K. Binnemans. <i>Selective extraction of metals using ionic liquids for nickel metal hydride battery recycling</i> , Green Chemistry 16 (2014) Belgium, 4595–4603	[48]
2015	Ni, Co, Mn, Tierras raras	IL's	K. Larsson, K. Binnemans. <i>Metal Recovery from Nickel Metal Hydride Batteries Using Cyanex 923 in Tricaprylmethylammonium Nitrate from Chloride Aqueous Media</i> , J. Sustain. Metall 1 (2015) Belgium, 161–167	[54]


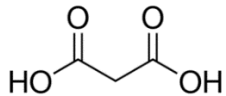
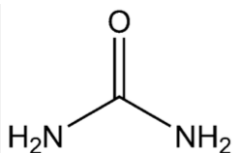
Entre los LI's más comunes para desempeñar esas últimas funciones antes mencionadas, se encuentran aquellos basados en el anillo de imidazolio o piridinio con uno o más grupos alquilo unidos a los átomos de nitrógeno o carbono. Los aniones incluyen iones haluro como el tetrafluoroborato (BF_4^-), tetracloroaluminato (AlCl_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), bis(trifluorometano) sulfonimida $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. Sin embargo, las sales de amonio cuaternario también se han utilizado para la síntesis electroquímica [55]. La investigación de LI's se encuentra en etapa inicial, pero ya han brindado acceso a nuevas aplicaciones como fluidos de embalsamamiento, en unidades de iones para viajes espaciales, en la desulfuración de combustibles, como lubricantes, además de los laboratorios de síntesis, catálisis, baterías y celdas de combustible [56]. Aunque existe una gran diversidad de aplicaciones para los LI's, se han llegado a catalogar como disolventes verdes, es necesario tomar en cuenta la dificultad de obtención, los costos altos y además la excelente estabilidad térmica y química de estos les da un aspecto negativo para su tratamiento después de su uso, la degradación química de estos líquidos sólo ocurre con una combinación de luz UV y un oxidante catalítico como el peróxido de hidrógeno o dióxido de titanio, para un método alternativo como la biodegradación una vía más ecológica, la cual no genera mejores resultados debido a que ningún compuesto presenta un grado significativo de biodegradación. Por lo que al persistir en la naturaleza generan toxicidad, la cual aumenta ligeramente con el número de átomos de nitrógeno en el anillo catiónico; sin embargo, esto implica que las sales de imidazolio sean relativamente más tóxicas que las sales de piridinio, y a su vez las sales de amonio cuaternario son catalogadas como las menos tóxicas [57].

1.6 Disolventes eutécticos profundos (DEP).

Hay una gran variedad de DEP principalmente basados en ChCl , los cuales han sido ampliamente estudiados en los últimos 16 años y han tenido aplicación en electroquímica,

farmacéutica, síntesis, catálisis, así como su reciente investigación en recuperación de metales [58]. Los DEP implican la incorporación de iones metálicos en disolución para la deposición, disolución o procesamiento de metales. Las ventajas del uso de los DEP sobre electrolitos acuosos son la solubilidad alta de las sales metálicas y/o los óxidos de los metales, la ausencia de agua y una conductividad alta en comparación con los disolventes no acuosos [20] [59]. En la Tabla 1.4, se muestran las mezclas de ChCl con diferentes donadores de enlace de hidrógeno (DEH), las relaciones molares de cada mezcla y la temperatura de fusión.

Tabla 1.4. Disolventes eutécticos profundos basado en ChCl y DEH [60]

Familia	DEH	Estructura	Relación ChCl: DEH	T _f (°C)
Alcohol	Etilenglicol		1:2	-12.9
Ácido Dicarboxílico	Ácido Malónico		1:1	10
Urea	Urea		1:2	12

Los DEP son de interés actual, lo cuales generalmente son obtenidos por la complejación de sal de amonio cuaternario (*p. e.* ChCl) con un DEH, el cual puede ser aminas, amidas, alcoholes o ácidos carboxílicos (como se muestra en la Tabla 1.4). Los DEP son sistemas formados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos de Lewis o Brønsted y bases que pueden contener una variedad de especies aniónicas y/o catiónicas [33]; la interacción entre los componentes, da como resultado reducciones notables del punto de fusión de los eutécticos resultantes que son significativamente más bajos que sus componentes individuales [47], de ahí el nombre de DEP (ver Figura 1.2), Son simples de preparar, económicamente viables, biodegradables y no reaccionan con el agua, siendo considerados disolventes verdes [61]. El transporte de carga en los DEP es dependiente de la movilidad iónica que a su vez se ve limitada por la viscosidad, pero la temperatura juega un papel importante, porque a temperaturas mayores a la ambiente la viscosidad del líquido se ve disminuida [62].

La solubilidad de 17 óxidos metálicos, como: NiO, CoO, FeO, ZnO, CuO, TiO₂, entre otros, en tres diferentes DEP, ChCl: ácido malónico (1:1), ChCl:urea (1:2) y ChCl: etilenglicol (1:2), se encontró que el mejor lixiviante fue el DEP con ácido malónico, seguido de la urea y por último el etilenglicol, las lixiviaciones fueron efectuadas durante 48 horas cada una, en agitación constante a 50 °C y comparada con HCl [20], esto abriría una gama de posibilidades hacia nuevos procesos de recuperación de metales comercialmente importantes.

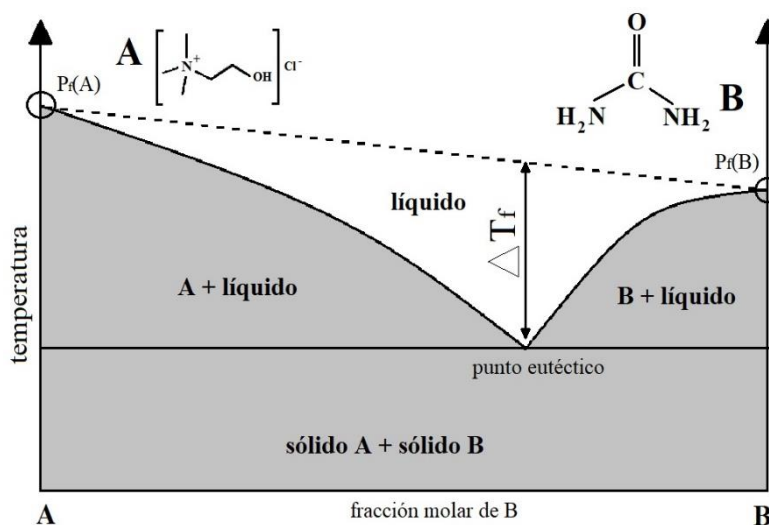


Figura 1.2. Representación esquemática de un diagrama de fases binario de un DEP (1ChCl: 2Urea) [63].

1.7 Electrodepositos de metales en disolventes eutécticos profundos (DEP) y en agua.

Posterior al proceso de lixiviación es necesario para la recuperación de los metales de interés, para ello existen diversas metodologías descritas en la literatura dentro de las cuales se encuentran la deposición química y la extracción por solventes, los cuales presentan algunas desventajas en cuanto al uso de reactivos costosos y métodos complicados [64]. Una excelente alternativa son los métodos electroquímicos, los cuales presentan ventajas respecto a los métodos tradicionales, como son bajo costo, el casi nulo uso de reactivos costosos, y una importante reducción del tiempo de recuperación, además que se puede hacer una recuperación selectiva de los metales. Adicionalmente, el uso de los DEP en electroquímica presenta la ventaja adicional de que no se tiene la influencia del disolvente presente, es decir,

los procesos de oxidación-reducción del agua, con lo que el intervalo de potencial en la cual se puede trabajar es mayor, lo que implica que se recupera de una manera más eficiente los metales contenidos en el lixiviado [65]. En el caso de los DEP, la movilidad iónica se ve limitada por la viscosidad, por lo que la temperatura juega un papel importante, pues a temperaturas mayores a la ambiente la viscosidad del líquido se ve disminuida y se tiene un importante aumento en la conductividad [62]. Se ha reportado que la electrodeposición de metales (Ni, Co, Zn, Cr, Cu, Pb y aleaciones binarias o ternarias), en los DEP, ha resultado ser favorecida por el tipo de disolvente pues adicional a las ventajas anteriormente descritas se puede tener un control en cuanto a la microestructura y propiedades del depósito metálico. La aplicación más conocida es la formación de películas metálicas [66], en algunos estudios, la electrodeposición en los DEP se ha encontrado que la morfología y composición del metal o aleación depositada es dependiente del potencial aplicado, de la temperatura y sobre todo del tipo y naturaleza del DEP. La electrodeposición de Ni y Co ha sido investigada en los últimos años en los DEP basados en CHCl_3 y el DEH (urea o etilenglicol), demostrando que a pesar de las diferentes condiciones de los DEP en viscosidad, conductividad, y especiación, se pueden obtener películas metálicas con una mayor estabilidad, y la evidente mejora de algunas de sus propiedades mecánicas como la dureza respecto a los medios acuosos y un aumento significativo en cuanto a la resistencia a la corrosión de las películas metálicas electrodepositadas a partir de los DEP [67]. Lo anterior se explica en términos de que el electrodepósito metálico a partir de una disolución acuosa, el sobrepotencial aplicado provoca la reducción de protones a hidrógeno (H_2), lo cual baja la eficiencia del cátodo, aumenta el pH, provocando la precipitación del Ni como hidróxidos insolubles [65]. En cambio en los DEP, la presencia de cloruros (Cl^-) aumenta la actividad del cátodo, la eficiencia de la corriente en la disolución anódica y por consiguiente la velocidad de electrodeposición de los metales [68]. En recientes investigaciones, se ha demostrado que la electrodeposición de metales en los DEP es favorecida y fácilmente separable del electrolito [69]. En diversos reportes científicos se ha estudiado la cinética de la electrodeposición, por medio de técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría, y se ha demostrado que un cambio del DEH del DEP (p. ej. etilenglicol a urea) produce un cambio en el mecanismo de nucleación y crecimiento de progresivo a instantáneo [70]. Por lo anterior, en el presente trabajo, se estudió la capacidad que tienen dos diferentes DEP en

la lixiviación del contenido de baterías Ni-MH, y se recuperaron los metales de interés mediante técnicas electroquímicas.

1.8 Modelos teóricos de nucleación y crecimiento.

Descripción de modelos teóricos para la descripción de los transitorios potenciostáticos de corriente utilizados en el estudio electroquímico de la electrodeposición de Co sobre un sustrato de carbón vítreo y dos sustratos metálicos (Au/Ti/Si y Pt policristalino).

1.8.1 Modelo de nucleación instantánea y progresiva de Scharifker y Hills

El enfoque que sigue considera el área equivalente de superficie plana hacia la cual difunde, por difusión lineal, la misma cantidad de material que se transferiría, a través de difusión esférica, a un centro de crecimiento hemisférico. El transitorio de corriente se obtiene considerando la difusión lineal de las especies de electrodeposición al área verdadera de los campos de difusión proyectados [71], tal y como describe Montes de Oca et al [72] se trata de un modelo útil y fácil de aplicar, basándose en el uso de los máximos de corriente y el tiempo en este punto, para la obtención de valores confiables de densidad numérica de sitios activos y poder distinguir entre la nucleación instantánea y progresiva.

El modelo considera un conjunto de núcleos hemisféricos distribuidos aleatoriamente en la superficie del electrodo y creciendo bajo control de difusión una zona de difusión hemisférica que irradia desde cada centro crece a una velocidad radial tal que su radio, δ , se describe como una función del tiempo por la ecuación (1):

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \quad (1)$$

Dónde: k es una constante numérica determinada por las condiciones experimentales.

El flujo difusivo y la corriente de crecimiento correspondientes se expresan en términos de difusión lineal semi-infinita a esa fracción del área de la superficie del electrodo dentro del perímetro circular de las zonas de difusión en crecimiento. El área plana de una sola zona de difusión está dada por la ecuación (2):

$$S(t) = \pi\delta^2(t) = \pi kDt \quad (2)$$

Si inmediatamente después $t=0$, N centros fueron nucleados instantáneamente por unidad de área, luego, en un momento posterior t , como se indica en la ecuación (3).

$$\theta_{ex} = N\pi kDt \quad (3)$$

Donde θ_{ex} es la fracción del área cubierta por las zonas de difusión sin tomar en cuenta la superposición. Si los N centros se distribuyen aleatoriamente en la superficie del electrodo, la fracción real del área cubierta, θ , puede relacionarse con θ_{ex} , según el teorema de Avrami, mostrado en la ecuación (4), es decir:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (4)$$

Sustituyendo (3) en (4)

$$\theta = 1 - \exp(-N\pi kDt) \quad (5)$$

La conservación de la masa requiere que la cantidad de material que ingrese a las zonas de difusión sea igual a la cantidad que se está incorporando en los núcleos en crecimiento y, por lo tanto, la densidad de corriente en toda la superficie del electrodo se encuentra determinada por la ecuación (6):

$$I = \frac{zFD^{1/2}c\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (6)$$

Donde k está definida como:

$$k = (8\pi cM/\rho)^{1/2} \quad (7)$$

Si, por otro lado, la nucleación es progresiva, entonces $N(t)=AN_{\infty}t$ y

$$\theta_{ex} = \int_0^t AN\pi k'Dtdt = AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2 \quad (8)$$

Resulta que

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2)] \quad (9)$$

k' se define entonces por la relación:

$$k' = \frac{4}{3} (8\pi cM/\rho)^{1/2} \quad (10)$$

Por lo tanto, (6) y (9) describen el transitorio actual para la nucleación instantánea y progresiva. En cada caso, la corriente pasa a través de un máximo y luego se aproxima a la corriente de difusión limitante a un electrodo plano. La corriente, I_m y el tiempo t_m ,

correspondiente al máximo punto del transitorio potencioestático de corriente, se evalúa, igualando la primera derivada de la relación I-t a cero.

Las expresiones resultantes para estas cantidades para ambas nucleación instantánea y progresiva se dan en la Tabla 1.6, el producto $I_m^2 t_m$ no contiene las cantidades k, k', AN_∞ o N y, por lo tanto, es un criterio de diagnóstico conveniente de la forma particular de nucleación que ocurre. Alternativamente, los transitorios pueden presentarse en forma dimensional trazando I^2/I_m^2 en función de t/t_m para la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

Tabla 1.5. Expresiones resultantes del análisis de los máximos actuales para la nucleación instantánea y progresiva.

Nucleación Instantánea	Nucleación Progresiva
$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}$ (11)	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k' D} \right)^{1/2}$ (15)
$I_m = 0.6382zFcD(kN)^{1/2}$ (12)	$I_m = 0.4615zFcD^{3/4}c(k'AN_\infty)^{1/4}$ (16)
$I_m^2 t_m = 0.1629(zFc)^2 D$ (13)	$I_m^2 t_m = 0.2598(zFc)^2 D$ (17)
$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2$ (14)	$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2$ (18)

1.8.2 Modelo de nucleación y crecimiento 3D propuesto por Scharifker y Mostany.

La nucleación electroquímica puede ocurrir a través de varios mecanismos, ya sea mediante la formación de capas bidimensionales o agregados tridimensionales, con cinética controlada por transferencia de carga limitadas por la velocidad a la que los iones pueden incorporarse a la nueva fase, esta transferencia de carga es rápida para núcleos desarrollados a tamaños suficientemente grandes durante la deposición de la mayoría de los metales de sus iones en soluciones acuosas o sales fundidas, otro mecanismo esta limitado por la tasa de transporte masivo de especies depositantes de la solución a la superficie del electrodo (de los centros de crecimiento) denominado transporte de masa o ambos por lo que prevalece el control de la difusión [73]. En el caso particular de la nucleación tridimensional con procesos de crecimiento controlados por difusión, los modelos permiten determinar los principales

parámetros cinéticos, la frecuencia de nucleación A (s^{-1}) y la densidad numérica de sitios activos en la superficie del sustrato N_0 (cm^{-2}) a partir de la respuesta transitoria experimental [74].

Los procesos de formación de fase pueden surgir por cambios en la presión, temperatura, composición o, en sistemas electroquímicos, por cambios del potencial eléctrico impulsados por reacciones de transferencia de carga, dependiendo de estas condiciones electroquímicas los núcleos aparecerán en la superficie del electrodo a una velocidad determinada.

La nucleación se produce en la superficie del electrodo, el crecimiento de los núcleos y el transporte de masa que lo soporta se extiende hacia la mayor parte de la solución que genera gradientes de concentración con simetría esférica local [75].

Si la probabilidad de conversión en núcleos en crecimiento es uniforme con el tiempo, entonces la tasa de disminución de la cantidad de sitios disponibles debido a su conversión en núcleos es proporcional a la cantidad de sitios, como se muestra en la ecuación (19).

$$-dN_{0,t}/dt = AN_{0,t} \quad (19)$$

Donde $N_{0,t}$, es la densidad numérica de sitios activos que quedan disponibles para la nucleación en un tiempo t . Integrando la ecuación (19) y dada la condición inicial de que $N_{0,t} = N_0$, entonces

$$N_{0,t} = N_0 \exp(-At) \quad (20)$$

Por lo tanto, la tasa de formación de núcleos en el electrodo se convierte en

$$dN/dt = AN_{0,t} = AN_{0,t} \exp(-At) \quad (21)$$

La probabilidad de que un punto representativo, elegido al azar en la superficie del electrodo, sea cruzado por exactamente m zonas de difusión se encuentra a partir de la ecuación de Poisson, mostrada en la ecuación (22).

$$P_m E^m \exp(-E) / m! \quad (22)$$

Dónde: E es el número de expectativa, la probabilidad de que ningún campo de difusión cubrirá el punto representativo es entonces

$$P_0 = \exp(-E) \quad (23)$$

P_0 , es el área fraccional del electrodo que permanece sin cubrir y, dado que el número de expectativa varía con el tiempo, también es una función de t . El radio de la proyección sobre el plano del campo de difusión de un núcleo en crecimiento, la zona de difusión, viene dado por $r_d(t) = (2DcMt/\rho)^{1/2}$, y se deduce que cualquier zona de difusión de $u > R^2/kD$ desarrollada dentro de un anillo de ancho dR y distancia radial R , la distancia más larga desde la cual se originó una zona de difusión en el tiempo t puede alcanzar el punto representativo $(kDt)^{1/2}$. La expectativa de número de zonas de difusión que pueden cubrir un punto representativo se encuentra determinado por la ecuación (24):

$$E = \int_0^{(kDt)^{1/2}} \int_{R^2/kD}^t 2\pi R A N_0 \exp[-A(t-u)] du dR = N_0 \pi k D [t + (1 - e^{-At})/A] \quad (24)$$

Por lo tanto el área fraccional de las zonas de difusión, $\theta = 1 - \exp(-E)$, se muestra en la ecuación (25):

$$\theta = 1 - \exp\{-N_0 \pi k D [t - (1 - e^{-At})/A]\} \quad (25)$$

Por lo tanto, la densidad de corriente en toda la superficie del electrodo, se obtiene con la ecuación (26):

$$I = (zFD^{1/2}c/\pi^{1/2}t^{1/2})(1 - \exp\{-N_0 \pi k D [t - (1 - e^{-At})/A]\}) \quad (26)$$

1.8.3 Proceso de adsorción.

Una estimación cuantitativa de la contribución de carga de doble capa se toma en cuenta un equilibrio de adsorción-desorción de tipo Langmuir [76]. Está representado por la ecuación (27).

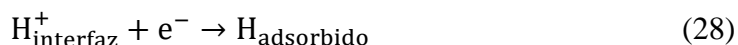
$$j_{Ads} = K_1 \exp(-K_2 t) \quad (27)$$

Dónde: t es el tiempo de perturbación, $K_1 = A_{geom} \left(\frac{E}{R_s} \right)$, $K_2 = \frac{1}{R_s C}$ [77].

k_1 es la densidad de corriente inicial y k_2 es la constante de tiempo asociada a la pseudocapacidad de adsorción [78].

1.8.4 Modelo de nucleación y crecimiento Palomar et al.

Palomar y colaboradores desarrollaron expresiones capaces de describir transitorios de tiempo actual que surgen de procesos de electrocristalización de metales, donde la nucleación múltiple y el crecimiento controlado por difusión ocurre simultáneamente con más reacciones en la superficie de los núcleos en crecimiento, particularmente la reducción de protones, como se muestra en la reacción (28), obteniendo con éxito las constantes cinéticas caracterizando tanto el proceso de nucleación como la reacción de reducción de protones a partir de los transitorios potencioestáticos de corriente registrados durante la electrodeposición de Co sobre electrodos de carbón vítreo [2].



Esta reacción es el primer paso de la reacción de reducción de protones, y la densidad de corriente asociada está dada por:

$$J_{PR}(t) = P_4 S(t) \quad (29)$$

$$P_4 = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} z_{PR} F k_{PR} \quad (30)$$

$z_{PR}F$ es la carga molar transferida durante la reducción del agua y k_{PR} es la constante de velocidad de la reacción de reducción del agua en la superficie del electrodeposición de Co, como se indica en la ecuación (31).

$$j_{total}(t) = j_{3D}(t) + j_{PR}(t) \quad (31)$$

Donde $j_{3D}(t)$ es la contribución debida a la nucleación 3D y al crecimiento de los núcleos de Co controlados por transferencia de masa y $j_{PR}(t)$ es la contribución correspondiente a la reducción electroquímica del agua residual en la superficie creciente de los núcleos de Co.

Tomando en cuenta que el modelo de Sharifker-Mostany [75], se usa para describir $j_{3D}(t)$ entonces la ecuación (1) es:

$$j(t) = (P_4 + P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (32)$$

$$j_{3D}(t) = (P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (33)$$

$$j_{PR}(t) = P_4 \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (34)$$

Siendo los parámetros:

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}} \quad (35)$$

$$P_2 = N_0 \pi D \left(\frac{8\pi M c_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad (36)$$

$$P_3 = A \quad (37)$$

Dónde: z es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday dada en $Cmol^{-1}$, C_0 es la concentración de iones Co en volumen de solución $molcm^{-3}$, D es el coeficiente de difusión de los iones de Co en volumen de solución, ρ es la densidad del depósito, M es la masa atómica, N_0 es la densidad numérica de sitios activos en la superficie del electrodo, y A es la frecuencia de la nucleación por sitio activo.

1.8.5 Modelo de nucleación y crecimiento Mejía et al.

Mejía-Caballero y colaboradores de acuerdo con el modelo de nucleación y crecimiento propuesto por Palomar et al [2] y además por las transitorios potenciostáticos obtenidos experimentalmente por la electrodeposición de Cr(III) sobre un sustrato de carbón vítreo a partir de un DEP, presentan una fuerte influencia del efecto de adsorción, que puede asociarse con la presencia de una reacción electroquímica concomitante [3]. Proponen que el mecanismo de nucleación y crecimiento controlado por difusión, $j_{total}(t)$ comprende tres contribuciones: un proceso de adsorción (j_{ads}), nucleación 3D y crecimiento controlado por difusión (j_{3D}) y un proceso que implica la reducción del agua residual (j_{WR}).

$$j_{\text{total}}(t) = j_{\text{Ads}}(t) + j_{\text{3D}}(t) + j_{\text{WR}}(t) \quad (38)$$

$$j_{\text{total}}(t) = k_1 \exp(-k_2 t) + (P_4 P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (39)$$

1.8.6 Cinética de nucleación y crecimiento controlado por difusión de fases bimetálicas.

El estudio de la cinética de nucleación y crecimiento controlado por difusión, se realizó con los modelos descritos anteriormente en este trabajo de tesis. Adicionalmente, Díaz-Morales et al [1] desarrollaron un modelo para describir la cinética de crecimiento controlado por nucleación y difusión de aleaciones bimetálicas, derivando una expresión analítica para los transitorios, que permite obtener N_0 y A .

La electrodeposición de aleaciones metálicas envuelve la reducción de iones metálicos a partir de la solución.



La segunda ley de Fick para la difusión semi-infinita a un electrodo esférico, ecuación (42). Describe el perfil de difusión de un pseudo-ion con una concentración a granel $C^* = \gamma C_2^* = C_1^*$ y un coeficiente de difusión aparente $D_a = [(\gamma D_1 + D_2)/(\gamma + 1)]$.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\gamma D_1 + D_2}{\gamma + 1} \right) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (42)$$

Con una solución bien conocida:

$$C(r, t) = C^* \left[1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right] \quad (43)$$

Donde r_0 es el radio y $\operatorname{erfc}(x)$ es el error complementario de la función x . De la primera ley de Fick.

$$J_1 = \frac{i_1}{S_c} = -z_1 F D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (44)$$

$$J_2 = \frac{i_2}{S_c} = -z_2 F D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (45)$$

Donde i_1 y i_2 son corrientes parciales corresponden a la reducción de cada ion, $z_1 F$ y $z_2 F$ son la carga molar transferida, y S_c es el área superficial del aglomerado. Usando $\gamma = C_1/C_2$, las ecuaciones (44) y (45) pueden ser expresadas como la difusión de un pseudo-ion con $C^* = \gamma C_2^* = C_1^*$,

$$\frac{i}{S_c} = \frac{i_1 + i_2}{S_c} = -D_w F \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (46)$$

y el coeficiente de transporte de masa y carga $D_w = (z_1 D_1 \gamma + z_2 D_2) / (\gamma(z_1 x_1 + z_2 x_2))$. La corriente que asiste al crecimiento de un grupo bimetálico esférico puede obtenerse así a partir de la sustitución de la Ec. (43) en Ec. (46).

$$i = -D_w F S_c^* \left[\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_a t}} \right] \quad (47)$$

La densidad numérica de nucleación está dada por la ecuación (48):

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (48)$$

Si las zonas de difusión de N núcleos crecen en la superficie del electrodo sin interferir, entonces la cobertura por zonas de difusión estará dada por $\theta_{ex} = NS$, y a partir de la Ec. (48).

$$\theta_{ex} = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \int_0^t (1 - e^{-At}) dt \quad (49)$$

Por lo tanto, la cobertura por zonas de difusión sin considerar la superposición está dada por:

$$\theta_{ex} = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \quad (50)$$

Esta área extendida se puede relacionar con el área real solapada con el teorema de Avrami, $\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$ por lo tanto:

$$\theta = 1 - \exp \left[-N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \quad (51)$$

La densidad de corriente durante la electrodeposición de aleaciones binarias está dada por el flujo de difusión plana a la fracción del electrodo cubierto con zonas de difusión.

$$i = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left(1 - \exp \left[-N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad (52)$$

Capítulo 2 . Metodología.

2.1 Obtención y caracterización de los polvos de la batería Ni-MH.

2.1.1 Desarmado de la batería.

Las baterías Ni-MH de la marca TRAXXAS Power Cell 3300 mAh series 3, fueron utilizadas para el recobro de Ni y Co, los principales componentes de esta batería (ver Fig 2.1) son los polvos del ánodo y cátodo.



Figura 2.1 a) Batería Ni-MH utilizada, b) papel separador, c) rejilla metálica (ánodo), d) polvo de metal (ánodo) y, e) polvo de metal (cátodo).

Medidas de seguridad para separar el ánodo y cátodo de la batería Ni-MH.

- Uso de bata de laboratorio y cubre bocas.
- Uso guantes de cuero para evitar cortes en las manos con materiales filosos.
- Limpiar perfectamente la superficie de trabajo.
- Desarmar las baterías Ni-MH en una campana de extracción para evitar la contaminación del aire con elementos volátiles.

2.1.2 Caracterización.

Los polvos del ánodo y cátodo de las baterías Ni-MH fueron caracterizados por Difracción de Rayos X.

- Difracción de Rayos X (DRX).

Para conocer la estructura y fases cristalinas de los polvos de la batería Ni-MH, los espectros de DRX fueron medidos en un difractómetro Bruker AXS Advance D8 Series 2, usando una radiación Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm, 35 kV y 25 mA). Puede trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel. El intervalo de trabajo utilizado 2θ desde $0-80^\circ$ con una resolución de $1.0^\circ \text{ min}^{-1}$. Las muestras se colocaron en polvo sobre los porta muestras para ser analizadas.

2.2 Preparación de los DEP, disoluciones ácidas y lixiviación de los polvos de la batería Ni-MH.

2.2.1 Preparación de los DEP y disoluciones ácidas

El DEP utilizado en la relación molar mostrada en la Tabla 2.1. En los tres casos se utilizó cloruro de colina (ChCl).

Reactivos utilizados

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , ACS reagent, CAS number: 7664-93-9, Baker Analyzed)
- Ácido clorhídrico (HCl, Reagent, CAS number: 7647-01-0, Baker Analyzed)
- Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 99%, CAS number 57-13-6, Sigma-Aldrich)
- Etilenglicol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 99.8%, CAS number 56-81-5, Sigma-Aldrich)
- Glicerol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 99.9%, CAS number 107-21-1, Sigma-Aldrich)
- Cloruro de colina (>99%, CAS number 67-48-1, Sigma-Aldrich)
- Agua desionizada (Ultra-pure water Type 1, Milli-Q and Ultrapure Water System, $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ @ 25°C , $\text{TOC} < 10 \text{ ppb}$).

Tabla 2.1. DEP a base de cloruro de colina (ChCl) y su relación molar.

Disolvente Eutéctico Profundo (DEP)	Relación molar
ChCl:Urea	1:2
ChCl:Etilenglicol	1:2
ChCl:Glicerol	1:2

El ChCl y urea fueron secados en una estufa a 90 °C para eliminar la humedad, durante 24 horas, con agitación constantemente. Se pesó en una balanza analítica los gramos correspondientes a cada mezcla para la preparación de cada DEP. Posteriormente, se colocó sobre una parrilla a 90 °C con agitación magnética constante durante 4.0 horas o hasta que se obtenga una mezcla totalmente líquida y homogénea.

La disolución ácida acuosa fue 2.0 M ácido sulfúrico (H₂SO₄).

a) Lixiviación de los polvos anódicos y catódicos con los DEP.

Tabla 2.2. Tiempos de lixiviación correspondientes a cada DES.

DEP	Polvos de la batería Ni-MH	Tiempo (h)	Muestra
ChCl: Urea	Ánodo	4	1
		24	2
	Cátodo	4	3
		24	4
ChCl: Etilenglicol	Ánodo	4	5
		24	6
	Cátodo	4	7
		24	8
ChCl: Glicerol	Ánodo	4	9
		24	10
	Cátodo	4	11
		24	12

En una celda, se colocaron 90 ml del DEP, 4.5 g de polvos catódicos de la batería Ni-MH con agitación constante y 95 °C bajo reflujo a través de un recirculador a 10 °C, para evitar la evaporación del DEP. Este procedimiento se realizó para los tres tipos de DEP, durante dos tiempos diferentes (4 y 24 horas) y los polvos de las baterías Ni-MH (ánodo y cátodo), como se muestra en la Tabla 2.2.

b) Lixiviación de los polvos del ánodo y cátodo de la batería por medio de 2.0 M H_2SO_4 .

En una celda, se colocaron 90 ml de 2.0 M H_2SO_4 , 4.5 g de polvos catódicos de la batería Ni-MH con agitación constante y a temperatura ambiente, bajo reflujo a través de un recirculador a 10 °C, para evitar la evaporación de la disolución. Este procedimiento se realizó en dos periodos diferentes (4 y 24 horas) y los polvos de las baterías Ni-MH (ánodo y cátodo).

2.2.2 Caracterización de los lixiviados por Absorción Atómica.

Para determinar las concentraciones de metales (níquel y cobalto) en los DEP y solución acuosa de 2.0 M ácido sulfúrico, las muestras se ingresaron en estado líquido al equipo, solo en casos necesarios se realizaron disoluciones de las muestras. Después, estas se analizaron a través de absorción atómica en modo de llama utilizando un equipo de la marca Perkin Elmer, modelo: Optima 4300 DV (con visión dual).

2.3 Estudios electroquímicos.

Las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) fueron empleadas para estudiar el recobro de la aleación Co-Ni de las baterías Ni-MH. Una celda electroquímica enchaquetada de tres electrodos fue usada, con control de temperatura, los electrodos empleados fueron:

Electrodo de trabajo: Carbón vítreo (GC)

Electrodo de referencia (ER): Alambre de plata

Contra-electrodo (CE): Alambre de platino de alta pureza

Cada disolvente se estudió con VC a 80 °C en un intervalo de potencial -1.0 a 0.6 V para conocer la zona de reducción del Ni y Co en carbón vítreo. También, las cronoamperometrías fueron a 80 °C para cada DES y un potencial que se escogió de acuerdo con la VC. La voltamperometría y cronoamperometría se realizaron en un potenciostato-galvanostato PGSTAT 30, Autolab, con un software Nova 2.1.3. Los electrodepuestos con mayor recuperación de Ni y Co fueron estudiados con un microscopio electrónico de barrido. Una

descripción completa de los electrodepuestos de Ni y Co se realizó a partir de los ajustes no lineales a los transitorios potencioestáticos de corriente con modelos de nucleación y crecimiento, para determinar la variación de frecuencia de nucleación (A), densidad numérica de sitios activos (N_0) y coeficiente de difusión (D). Los electrodos de trabajo fueron evaluados con un mínimo de tres repeticiones, para asegurar la reproducibilidad de los datos y obtener valores promedios con sus desviaciones estándar.

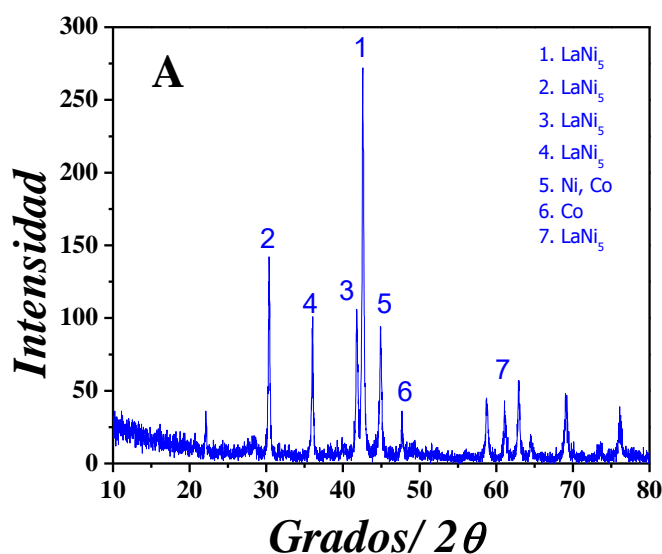
2.3.1 Caracterización de los electrodepuestos de níquel y cobalto, con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

Los electrodepuestos obtenidos fueron caracterizados en MEB-EDX utilizando un microscopio electrónico de alta resolución JSM-6701F y software de análisis de imagen. El carbón vítreo con el electrodeposito, se colocó en el porta-muestras de aluminio sobre cinta de carbón. Adicionalmente, se determinó la composición elemental de la muestra mediante el detector de EDX.

Capítulo 3 Recuperación de Ni y Co a partir de las baterías Ni-MH.

3.1 Difracción de rayos X de los polvos del ánodo y cátodo de las baterías Ni-MH.

Las señales presentes en el difractograma de rayos X obtenido de la batería gastada de Ni-MH fueron comparados con los estándares de la Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), los cuales coinciden con los reportados por Dixini et al, [79], y por Santos et al [80]. Para el ánodo Figura 3.1 A) Se observa la presencia de la aleación LaNi_5 (JCDPS 12-497), con una geometría hexagonal, Ni metálico (JCDPS 1-1260) con una estructura cúbica y Co (JCDPS 1-1278) con estructura hexagonal. Para el cátodo B) $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH con estructura cristalina diferente, NiO , y ZnO [80].



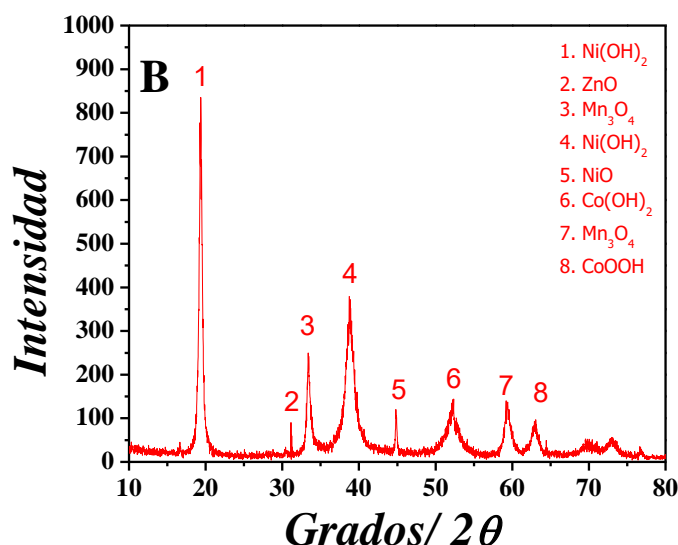


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X obtenido de las baterías gastadas de Ni-MH para los polvos de A) Ánodo y B) Cátodo.

3.2 Caracterización por Espectroscopía de Absorción Atómica.

Comparando los resultados obtenidos entre la lixiviación efectuada con el DEP (ChCl: Urea) y la solución ácida (2.0 M H_2SO_4) como se muestra en la Tabla 3.1, se encontró que el cátodo en el DEP de ChCl: Urea después de 24 horas lixivió 84% y el ánodo 83% de Ni con respecto a la disolución acuosa de 2.0 M H_2SO_4 . En el caso del Co, después de una lixiviación de 24 horas con polvos del cátodo alcanzó 53.1% y el ánodo 53.3%. Mientras que el Co después de 4 horas de lixiviación (DEP, 4 h), se obtuvo un 84.6% Co con el ánodo y 83.3% Co en el cátodo con respecto a las lixivitaciones efectuadas en el DEP, después de 24 horas. Para las lixivitaciones efectuadas con los DEP de ChCl: Etilenglicol y ChCl: Glicerol, el porcentaje de lixiviación del Ni es menor con respecto al DEP que contiene urea, por lo cual no representa un porcentaje importante de recuperación de metales, como: el Co y Ni con respecto a la solución de ácido sulfúrico, mientras que el porcentaje de Co presente en el lixiviado de estos DEP no es detectado.

Tabla 3.1. Resultados del análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica, para el DEP de ChCl: Urea y la solución acuosa de 2.0 M H₂SO₄

DEP	Polvos de la batería Ni-MH	Tiempo (h)	Ni (g L ⁻¹)	Co (g L ⁻¹)
ChCl: Urea	Cátodo	24	20.2±0.4	10.2±0.4
	Ánodo	24	18.4±0.2	11.1±0.7
	Cátodo	4	12.2±0.7	8.5±0.3
	Ánodo	4	10.0±0.4	9.4±0.4
ChCl: Etilenglicol	Cátodo	24	6.2±0.6	ND
	Ánodo	24	2.8±0.4	ND
	Cátodo	4	1.6±0.3	ND
	Ánodo	4	1.8±0.3	ND
ChCl: Glicerol	Cátodo	24	4.1±0.4	ND
	Ánodo	24	3.6±0.5	ND
	Cátodo	4	2.4±0.1	ND
	Ánodo	4	2.2±0.6	ND
Solución ácida				
Ácido Sulfúrico	Cátodo	24	24.0±0.3	19.2±0.3
	Ánodo	24	22.0±0.2	20.8±0.2
	Cátodo	4	14.2±0.1	11.1±0.4
	Ánodo	4	12.0±0.5	10.5±0.7

*ND: no detectado

3.3 Análisis de la electrodeposición de Co y Ni a partir de los DEP 1ChCl: 2Etilenglicol y 1ChCl: 2Glicerol, por medio de técnicas electroquímicas.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos a 80 °C correspondientes a las lixiviaciones de 4 y 24 h del ánodo y cátodo de las baterías Ni-MH en los DEP de 1ChCl: 2Etilenglicol y, 1ChCl: 2Glicerol son mostrados en la Figura 3.2. Iniciando las voltamperometrías cíclicas en la dirección catódica hasta los límites inferiores de -1.0 V, invirtiendo el barrido escaneo a potenciales menos negativos en el sentido anódico hasta 0.8 V, potencial al que inicia la oxidación del lixiviado, a diferentes velocidades de barrido.

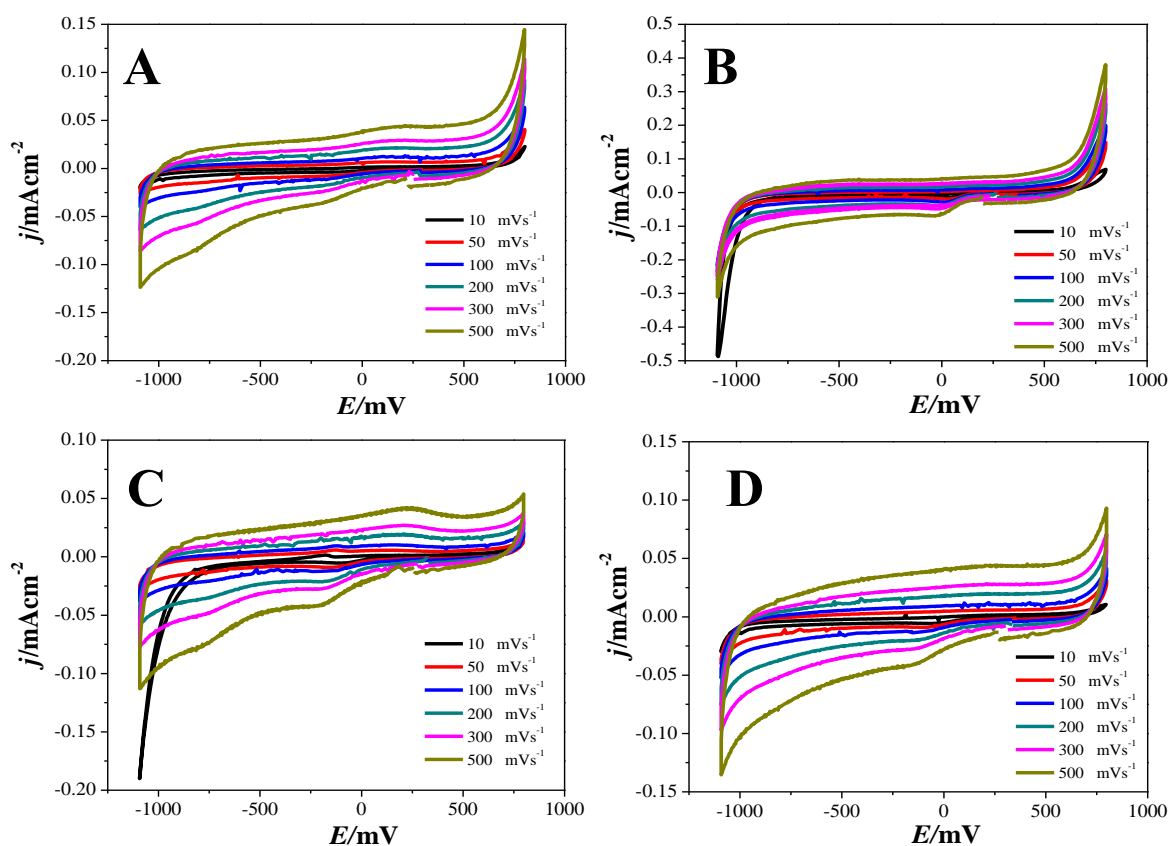


Figura 3.2. Voltamperometrías cíclicas obtenidos en el sistema GC/ChCl:Glicerol+ lixiviado del cátodo A) 4 y B) 24 h, ánodo C) 4 y D) 24 h, a diferentes velocidades de barrido.

Se observa en la Figura 3.2, la respuesta voltamperométrica del GC/ChCl: Glicerol+ lixiviado del cátodo A) 4 y, B) 24 h, los cuales no presentan una respuesta catódica importante y contundente que indique la presencia de reducción de algún metal como el Ni o Co, para el caso del ánodo en la Figura 3.2, C) 4 y D) 24 h se observa un ligero aumento de la corriente pero nada concluyente, en cambio en la muestra de GC/ChCl: Etilenglicol+ lixiviado del cátodo Figura 3.3 (E-H), presentan un aumento significativo en la intensidad de corriente, pero en la muestra lixiviada (Fig. 3.3, G) durante 4 h con polvos del ánodo, presenta un pico de reducción cercano a 0 V, lo que indica la reducción del metal.

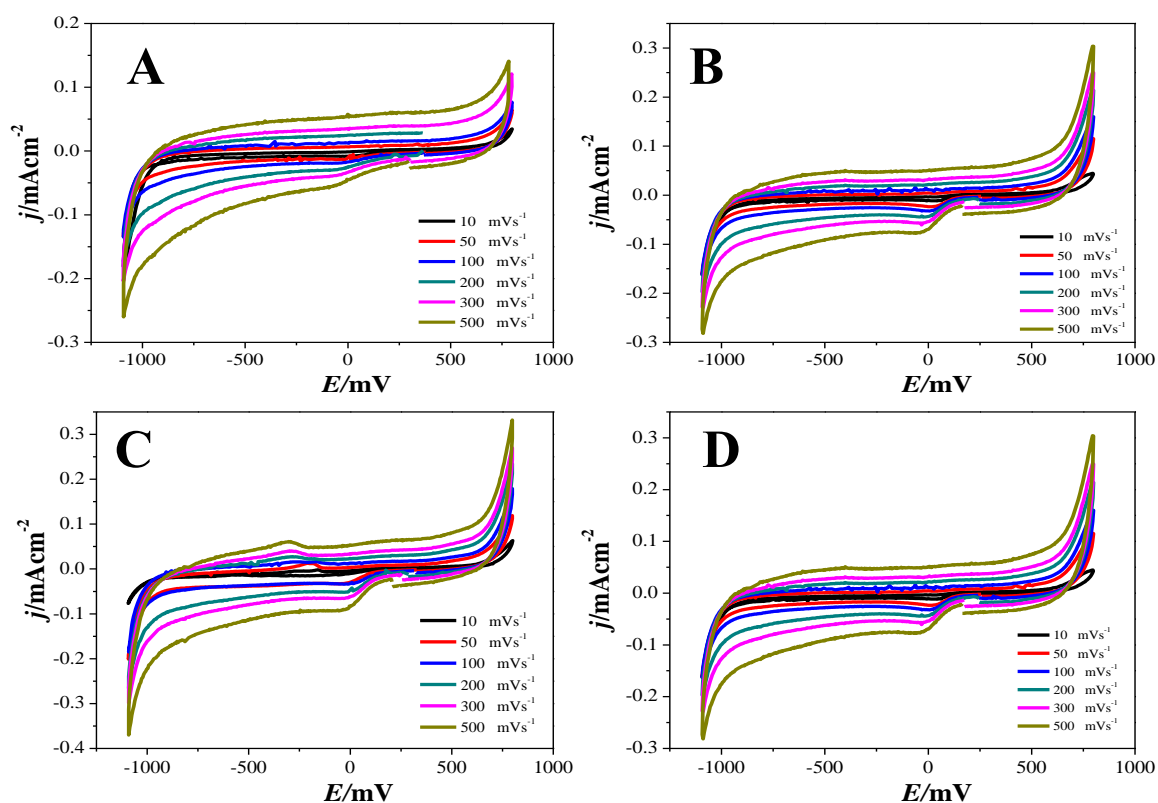


Figura 3.3. Voltamperometrías cíclicas obtenidos en el sistema GC/ChCl:Etenglicol+ lixiviado del cátodo A) 4 y B) 24 h, ánodo C) 4 y D) 24 h, a diferentes velocidades de barrido.

3.3.1 Transitorios potencioestáticos.

Se realizaron estudios cronoamperométricos para cada una de las lixiviaciones a diferentes tiempos y tomando en cuenta los estudios voltamperométricos para la selección del potencial aplicado, se obtuvieron los transitorios potencioestáticos mostrados en la Figura 3.4.

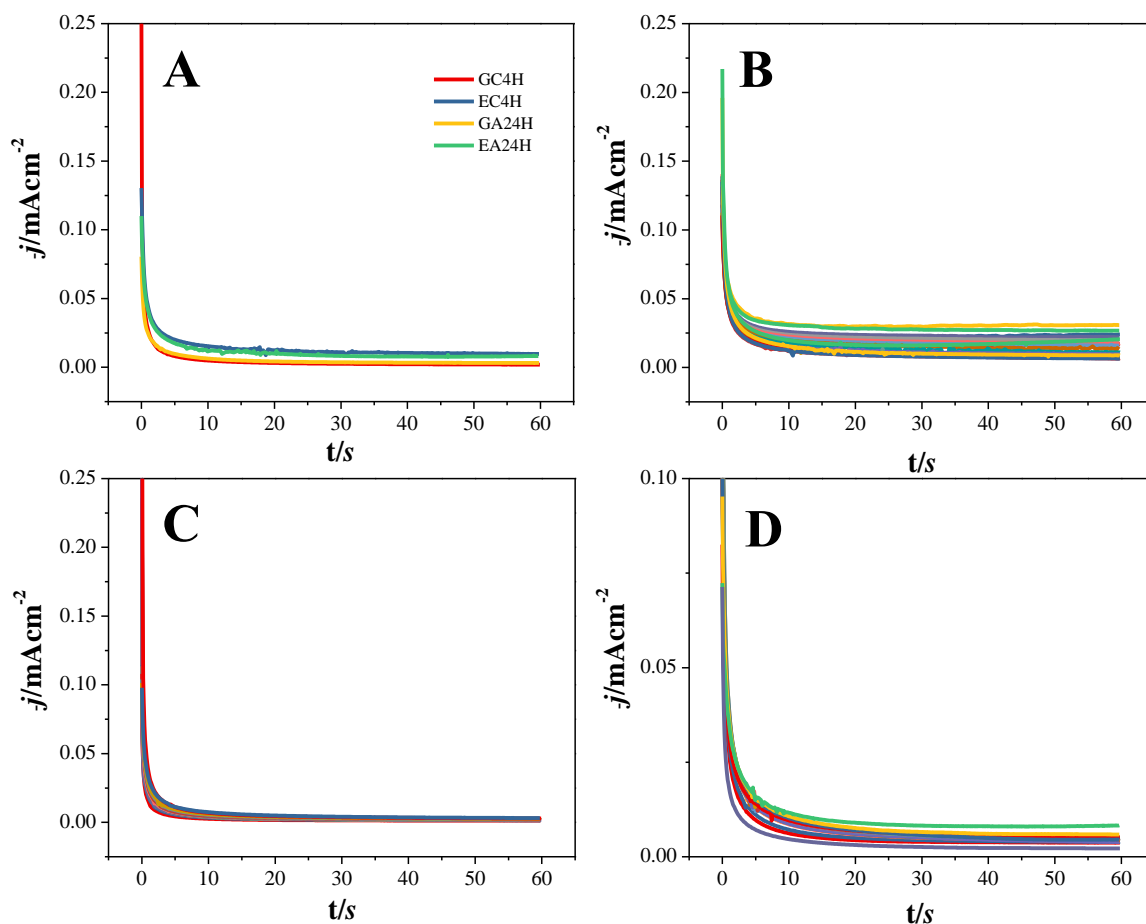


Figura 3.4. Transitorios potencioestáticos a 80 °C. A) -0.78 V, GC/ChCl: Glicerol + lixiviado del cátodo por 4 h, GC4H, GC/ChCl: Etilenglicol + lixiviado del cátodo por 4 h, EC4H, GC/ChCl: Glicerol + lixiviado del ánodo por 24 h, GA24H, y GC/ChCl: Etilenglicol + lixiviado del ánodo por 24 h, EA24H. B) GC/ChCl: Etilenglicol + lixiviado del cátodo por 4 h. GC/ChCl: Glicerol + lixiviado del cátodo por 4 h, GC/ChCl: Glicerol + lixiviado del cátodo por C) 4 horas y D) 24 horas.

La Figura 3.4 (A-D) muestra los transitorios potencioestáticos obtenidos en cada caso, los cuales no presentan el máximo típico de nucleación y crecimiento, por lo cual no se podría estudiar el mecanismo de electrodeposición de Ni o Co sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. Este comportamiento, se asocia a los DEP utilizados 1ChCl:2Glicerol y 1ChCl:2Etilenglicol que de acuerdo con la literatura se ha reportado que dependiendo de la naturaleza de los componentes, los cuales se separan en las diversas especies [81], en este caso no son capaces de romper los enlaces del metal (Co o Ni) con los átomos de oxígeno y las otras especies a las cuales se encuentra enlazado.

3.4 Análisis de la electrodeposición de Ni y Co a partir del DEP 1ChCl: 2Urea, por medio de técnicas electroquímicas.

En la tabla 3.1, se muestran los resultados obtenidos por espectroscopía de absorción atómica, el DEP de 1ChCl: 2Urea+cátodo fue el mejor lixiviante de los 3 DEP utilizados, con mayor lixiviación de Ni y Co con respecto a la solución acuosa ácida. Estudios anteriores realizados muestran que el DEP con urea es prometedor para la recuperación de metales a partir de baterías gastadas [82] [83] [84]. Con base en lo anterior, se realizó un estudio electroquímico previo por duplicado, a diferentes tiempos de lixiviación con el DEP 1ChCl: 2Urea a 80 °C y 5 mVs⁻¹, esto permitió confirmar los mejores tiempos de lixiviación. En la Figura 3.5 A) se observan los voltamperogramas cíclicos para tiempos cortos de lixiviación (1, 2, 4 y 6 h), los cuales presentan máximos de corriente anódica, y catódica localizados a potenciales entre -0.9 a -1.0 V, a medida que aumenta el tiempo de lixiviación la reducción de los metales inicia a potenciales menos negativos y el pico catódico aparece a potenciales más positivos (Fig. 3.5 B). De acuerdo con Kityk et al [85] y Abbott et al [86] reportan que al aumentar la concentración del metal en solución, el pico catódico se desplaza a potenciales más positivos y corrientes más negativas, el proceso necesita menos energía para reducir los metales presentes en el DEP. En la Figura 3.4 C), se muestran los voltamperogramas cíclicos para tiempos de lixiviación largos a 80 °C y 5 mVs⁻¹, iniciando el barrido en sentido catódico pasando por el pico máximo de reducción entre -0.85 a -0.95 V, siguiendo hasta el inicio de la reducción del medio lixiviante, invirtiendo el potencial a valores más positivos, encontrando el pico catódico entre -0.2 a 0.1 V. El pico catódico también se desplaza a valores de potencial más positivos y a intensidades de corrientes más negativas, en las lixivitaciones de 10 y 15 h (ver la Fig. 3.5 D) se notan unos ligeros picos antes del máximo catódico en aproximadamente -0.7 y -0.78 V; respectivamente, indicio de la formación de una nueva fase metálica.

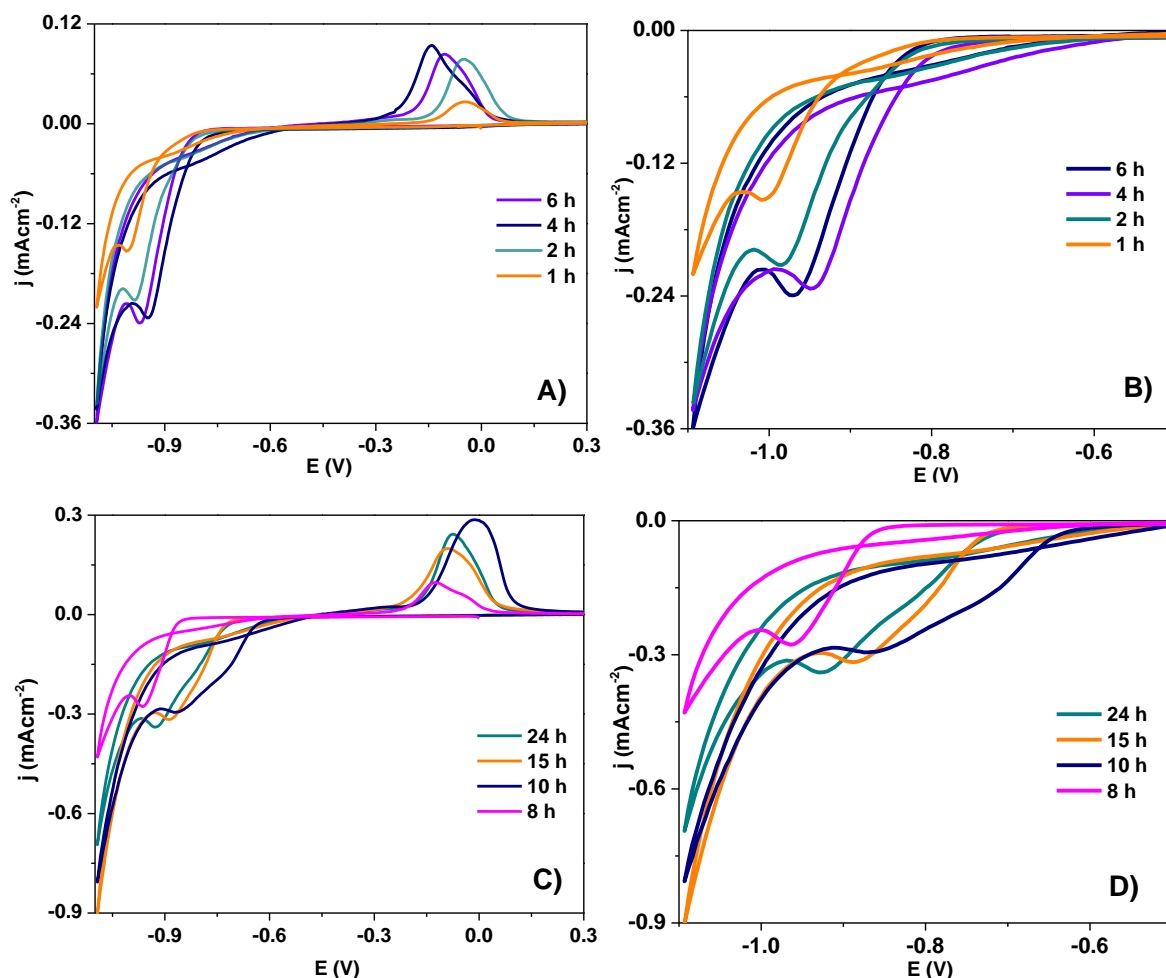


Figura 3.5. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de la lixiviación del cátodo en 1ChCl: 2Urea a 80 °C y 5 mVs⁻¹, a diferentes tiempos de lixiviación A y B) 1, 2, 4 y 6 h, C y D) 8, 10, 15 y, 24 h.

3.4.1 Voltamperometrías cíclicas, Ánodo+1ChCl: 2Urea lixiviado durante 4 y 24 h.

Los voltamperogramas cíclicos realizados a 80 °C y diferentes velocidades de barrido correspondientes a la lixiviación realizada durante 4 h para los polvos del ánodo, en el DEP formado por ChCl: Urea en una relación molar 1:2. Iniciando en el potencial de circuito abierto (OCP), en sentido catódico, se observó el inicio de la reducción del Co y Ni (Fig. 3.6 A) en un potencial aproximado de -800 mV hasta el pico máximo de reducción en -1000 mV, se observa que este se desplaza a potenciales más negativos a medida que la velocidad de exploración aumenta de 10 a 19 mVs⁻¹, este fenómeno ha sido reportado por Kityk et al [85], a diferencia de los medios acuosos en los DEP la capacidad de conductividad del medio depende de la movilidad de los iones que a la vez están limitados por la viscosidad [87],

mientras que al invertir el potencial a valores menos negativos se observa una disminución de la intensidad de corriente, seguido de un sobre cruce característico de los procesos de nucleación y crecimiento, es importante notar que cuando la exploración se acerca a -900 mV, la corriente debida al proceso de reducción del Co y Ni es menor, debido a que la formación de núcleos estables en la superficie del electrodo requiere un potencial más negativo del que se necesita para reducir Co^{2+} y Ni^{2+} sobre el propio metal. Siguiendo en el mismo sentido anódico a -250 mV, se observa el inicio de un pico de oxidación correspondiente a los metales previamente electrodepositados (Ni y Co) sobre el sustrato de carbón vítreo, culminando en un punto máximo aproximado de -100 mV.

En la Figura 3.6 B), se muestra el estudio de velocidades de barrido, se nota que el potencial de la corriente de pico catódico, se desplaza hacia valores más negativos a medida que aumenta la velocidad de barrido, se requiere de mayor energía para llevar a cabo el proceso, este comportamiento también sucede a velocidades altas en este caso para observar el pico catódico se debe de ampliar el limite potencial a valores más negativos.

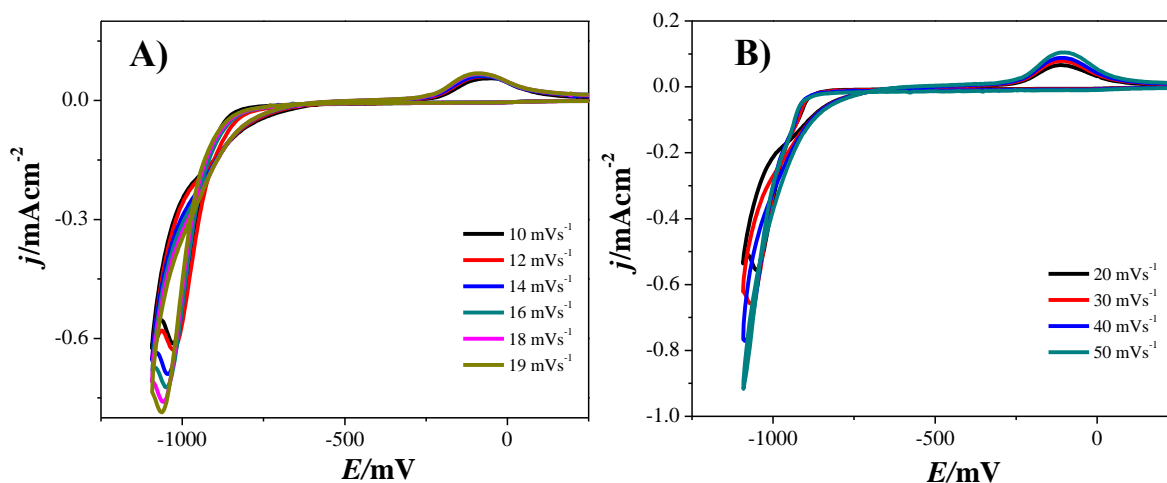


Figura 3.6. Voltamperogramas cíclicos obtenidos por un estudio de velocidad, realizado en el sistema GC/1ChCl:2Urea+ lixiviado del ánodo por 4 h, a 80 °C, a diferentes velocidades de barrido.

La Figura 3.7 muestra los voltamperogramas cíclicos realizados a 80 °C y diferentes velocidades de barrido correspondientes a la lixiviación realizada durante 24 h para los polvos del cátodo, en el DEP formado por 1ChCl: 2Urea. Iniciando en el OCP, en sentido catódico, se observa el inicio de la reducción del Co y Ni en un potencial aproximado de -850 mV, es interesante observar que a velocidades mayores como 500 mVs⁻¹ no se llega al potencial del punto máximo de reducción de los metales (Co y Ni) en cambio cuando la

velocidad es de 10 mVs^{-1} se identifica un máximo de reducción en aproximadamente -1000 mV , siguiendo en este sentido se encuentra el inicio de la reducción del másico en -1200 mV , invirtiendo el potencial a valores menos negativos de potencial, se observa una disminución de la densidad de corriente, hasta el inicio de un pico de oxidación correspondiente al Co y Ni, previamente electrodepositados, este aumenta a medida que la velocidad de exploración incrementa. Además, se observa un ligero desplazamiento a potenciales de oxidación más positivos, y un segundo pico de oxidación en aproximadamente 450 mV , el cual se asocia con una especie diferente, previamente reducida con el Co y Ni.

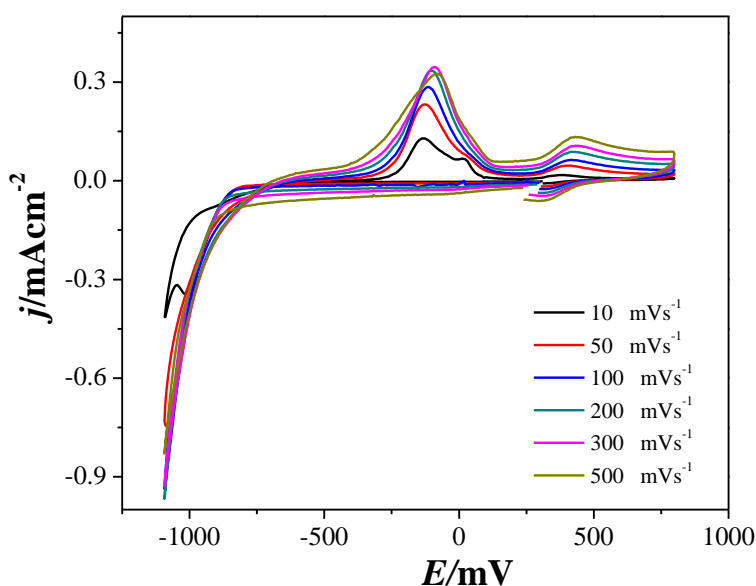


Figura 3.7. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido, realizado en el sistema GC/1ChCl:2Urea+ lixiviado del ánodo por 24 h, a 80°C .

3.4.2 Voltamperometrías cíclicas, cátodo+1ChCl: 2Urea lixiviado durante 4 y 24 h

En la Figura 3.8, los voltamperogramas cíclicos realizados a 80°C y diferentes velocidades de barrido correspondientes a la lixiviación realizada durante 4 y 24 h para los polvos del cátodo, en el DEP formado por 1ChCl:2Urea. Iniciando en el OCP, en sentido catódico, se muestra (Figura 3.8A) el inicio de la reducción del Co y Ni en un potencial aproximado de -900 mV siguiendo hasta el pico máximo de reducción, es interesante observar que a velocidades mayores como 500 mVs^{-1} no se llega al potencial del punto máximo de reducción de los metales (Co y Ni) en cambio cuando la velocidad es menor a 50 mVs^{-1} se identifica

un máximo de reducción en aproximadamente -1000 mV este pico a su vez se desplaza a potenciales menos negativos a medida que la velocidad de exploración disminuye de 50 a 10 mVs^{-1} , al invertir el potencial a valores menos negativos, se observa una disminución de la densidad de corriente, seguido por un sobre cruce, debido a que el proceso de reducción del Ni y Co es menor, la formación de núcleos estables en la superficie del electrodo requiere un potencial más negativo del que se requiere para reducir Co^{2+} y Ni^{2+} sobre el propio metal. Siguiendo en el mismo sentido anódico a -250 mV, se observa el inicio de un pico anódico correspondiente a la oxidación Co y Ni previamente electrodepositados, el pico máximo de oxidación aumenta a medida que la velocidad de exploración incrementa. Se exhibe un ligero desplazamiento a potenciales de oxidación más positivos.

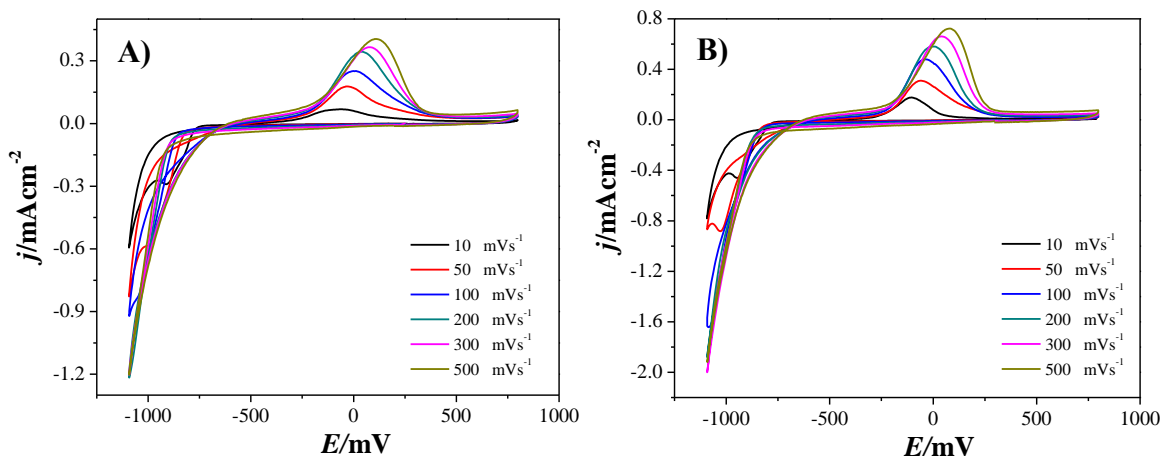


Figura 3.8. Voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, obtenidas del sistema GC/1ChCl: 2Urea+ lixiviado del cátodo por A) 4 y B) 24 h, a 80 °C.

Analizando las voltamperometrías cíclicas de la Figura 3.8 B), iniciando en el OCP, en sentido catódico, se observa el inicio de la reducción del Co y Ni en un potencial aproximado de -750 mV, siguiendo el mismo sentido hasta el pico máximo de reducción, es interesante observar que se presenta el mismo fenómeno de los sistemas anteriores con el ánodo de la batería, a velocidades mayores como 500 mVs^{-1} no se llega al potencial del punto máximo de reducción del Co y Ni en cambio a medida que la velocidad de barrido disminuye, aparece un pico catódico que se desplaza a potenciales menos negativos, siguiendo en el mismo sentido la densidad de corriente aumenta a valores más negativos por el inicio de la reducción del medio, es importante notar que esta reducción inicia aproximadamente al mismo potencial de -1200 mV independientemente de la velocidad de barrido, al invertir el potencial

a valores menos negativos, se observa una disminución de la densidad de corriente, seguido por un sobre cruce, debido a que en este punto el proceso de reducción del Ni y Co es menor, la formación de núcleos estables en la superficie del electrodo requiere un potencial más negativo del que se requiere para reducir Co^{2+} y Ni^{2+} sobre el propio metal. Siguiendo en el mismo sentido anódico a -250 mV, se observa el inicio de un pico de oxidación correspondiente al Co y Ni previamente electrodepositados, este pico anódico aumenta a medida que la velocidad de exploración incrementa. Además, se observa un ligero desplazamiento a potenciales de oxidación más positivos.

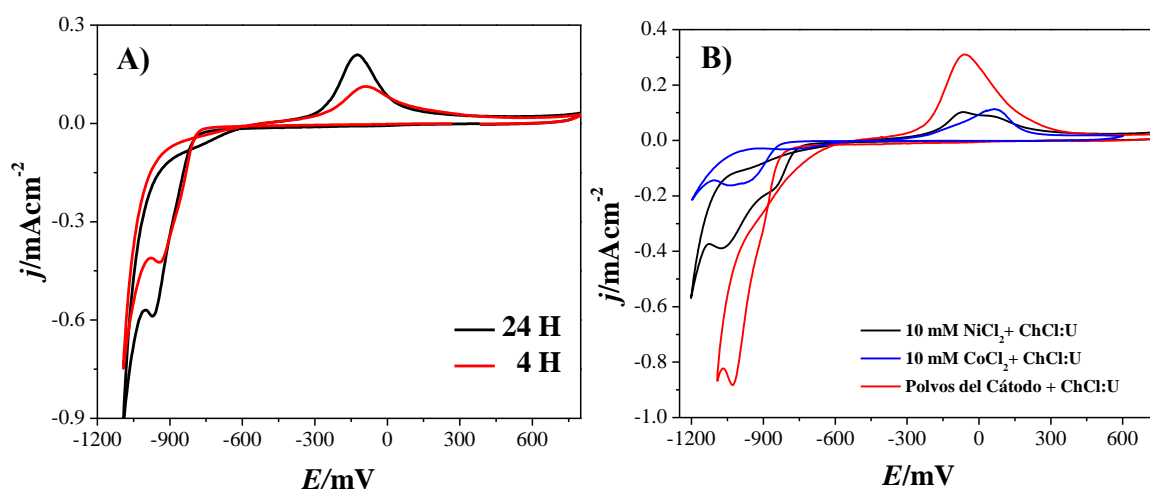


Figura 3.9. Voltamperometrías cíclicas a 20 mVs^{-1} y 80°C del sistema GC/1ChCl:2Urea + lixiviado del cátodo A) por 4 y 24 h y B) comparativo entre el sistema de GC/1ChCl:2Urea + lixiviado del cátodo por 24 h con los sistemas de 10 mM de CoCl_2 y NiCl_2 en 1ChCl:2Urea a 50 mVs^{-1} .

La Figura 3.9A) muestra una comparación voltamperométrica entre las respuestas de los lixiviados del cátodo, durante 4 y 24 h, iniciando en el OCP en sentido catódico inicia el proceso de reducción del Co y Ni en 800 mV, hasta llegar a un máximo negativo de reducción, se observa que al aumentar el tiempo de lixiviación el pico catódico aparece a valores más negativos de densidad de corriente, lo cual se explica por el aumento en la concentración de Co y Ni en el DEP, existe mayor cantidad de especies en solución que se reducen, invirtiendo el sentido a valores de potencial menos negativos hay un sobre cruce característico de los procesos de nucleación y crecimiento, en -250 mV inicia un aumento en la densidad de corriente de la oxidación del Co y Ni previamente electrodepositados sobre el

sustrato de carbón vítreo hasta su máximo valor aproximado de -150 mV, potencial donde inicia un descenso de la densidad de corriente a medida que aumenta el potencial.

Debido a la complejidad del proceso con el que se está trabajando en este medio electrolítico [88], y con la finalidad de verificar que los procesos redox que se atribuyen al Co y Ni, evidentemente, correspondan a estos, se estudió por voltamperometría cíclica iniciando en el OCP en sentido catódico para cada sistema, a partir de dos medios electrolíticos conteniendo Co^{2+} y Ni^{2+} , a partir de una sal, en el mismo DEP con el que se está trabajando (1ChCl:2Urea), con una concentración molar de 10 mM de CoCl_2 y NiCl_2 . Con respecto a la respuesta del Ni y Co a 50 mVs^{-1} a 80°C (Fig. 3.9 B), en el DEP, el proceso de reducción de Co^{2+} formó un pico con un máximo en aproximadamente -1000 y -1100 mV para el Ni^{2+} , invirtiendo el potencial en sentido catódico, se observa el típico sobre cruce, siguiendo a valores de potencial más positivos se observa el máximo anódico del Ni en -150 y 100 mV para el Co. La voltamperometría cíclica obtenida del sistema de interés 1ChCl: 2Urea + lixiviado del cátodo por 24 h, iniciando a partir del OCP en sentido catódico, se observa el inicio de la reducción del Co y Ni en un potencial aproximado de -750 mV siguiendo el mismo sentido hasta el pico máximo de reducción en -1000 mV pico que se atribuye a la reacción de reducción del Co^{2+} , y la respuesta atribuida al Ni^{2+} aparece aproximadamente en la misma región de potencial, en la que se formó el pico a partir de la solución de lixiviado, siguiendo el barrido en el mismo sentido la densidad de corriente empieza a caer a valores más negativos, por el inicio de la reducción del DEP es importante observar que esta reducción sucede a potenciales menos negativos con respecto a los sistemas de 10 mM de CoCl_2 y NiCl_2 , al invertir el potencial a valores menos negativos se observa una disminución de la densidad de corriente, seguido por un sobre cruce; sin embargo, esto se puede explicar porque, la formación de núcleos estables en la superficie del electrodo requiere un potencial más negativo del necesario para reducir Co^{2+} y Ni^{2+} sobre el propio metal y continúa hasta que se alcanza el potencial de equilibrio ($j = 0$). Siguiendo en el mismo sentido anódico, se observa a -250 mV el inicio de la oxidación del Co y Ni hasta su máximo en -100 mV, es evidente que las respuestas de los sistemas de 10 mM de CoCl_2 y NiCl_2 , casi coinciden en el mismo potencial de -100 mV del máximo anódico de la aleación Co-Ni y además se encuentran entre los potenciales de oxidación del lixiviado. Con lo anterior, es claro que los

dos picos mostrados en los resultados obtenidos de los lixiviados se atribuyen al proceso redox de Ni y Co.

3.4.3 Respuestas obtenidas por cronoamperometría de los polvos del ánodo y cátodo en 1ChCl: 2Urea lixiviados durante 4 y 24 h.

En la Figura 3.10, se observa una comparación entre los transitorios potencioestáticos obtenidos en el mismo DEP a un potencial de -0.79 V a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mejor respuesta se obtuvo con una lixiviación de 24 horas para el cátodo de las baterías Ni-MH, se observa un aumento de corriente por la aplicación de un sobrepotencial la cual genera formación de núcleos de metal sobre la superficie del electrodo, hasta alcanzar un valor de corriente máximo correspondiente al tiempo de superposición de las zonas de difusión, terminando el procesos de nucleación y dando paso al crecimiento de los núcleos ya formados, después la corriente disminuye debido a que la especie electroactiva se agota en las proximidades del electrodo, comenzando el control debido a la transferencia de masa de la especie electroactiva del núcleo de la solución a la superficie del electrodo.

Es interesante notar que en todos los casos las mejores respuestas, a partir de las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías se obtuvieron a partir del sistema de 1ChCl: 2Urea + lixiviado del cátodo por 24 h realizado a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la recuperación de Co y Ni a partir de baterías de desecho Ni-MH. Debido a lo anterior, se obtuvieron las familias de transitorios potencioestáticos de este sistema antes mencionado para los dos tiempos propuestos de lixiviación 4 y 24 h.

Utilizando el DEP con la mejor respuesta cronoamperométrica, y tomando en cuenta los estudios voltamperométricos (Figura 3.9A), se realizaron los experimentos potencioestáticos de 1ChCl: 2Urea + lixiviado del cátodo por 4 h, para la obtención de la familia de transitorios, realizados a bajos sobrepotenciales. Se observa un aumento de la densidad de corriente por la aplicación de potenciales con valores alrededor de -0.71 a -0.79 V (Figura 3.11), existe una caída de la densidad de corriente hacia valores menos positivos asociada a la pseudocapacitancia; sin embargo, esta disminuye con el aumento del potencial aplicado, seguida de un aumento hacia un máximo con valores más positivos esto se debe a la formación de núcleos metálicos sobre la superficie del sustrato de carbón vítreo, después de

este máximo se aprecia nuevamente una disminución de la densidad de corriente dando paso al crecimiento de los núcleos ya formados.

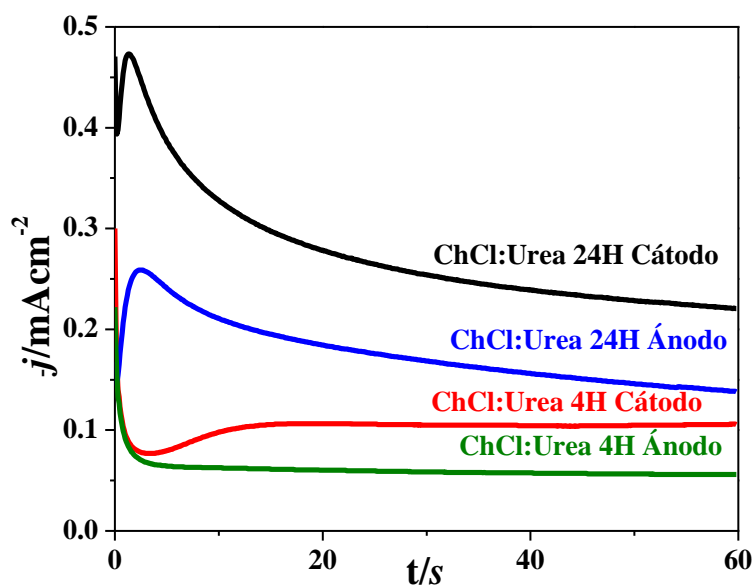


Figura 3.10. Cronoamperometrías a -0.79 V y 80 °C en el DEP de 1ChCl: 2Urea.

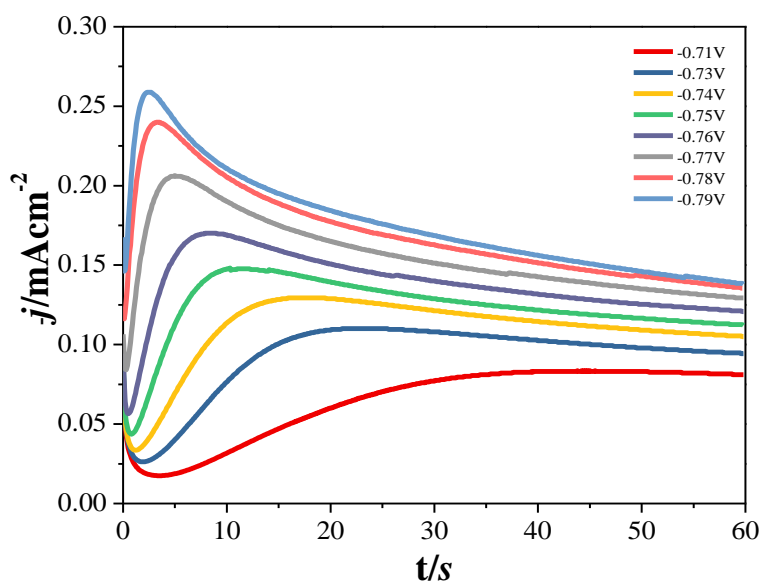


Figura 3.11. j-t transitorios en el sistema 1ChCl: 2Urea + lixiviado del cátodo por 4 h, con un electrodo de carbón vítreo a 80 °C, desde potenciales de -0.71 a -0.79 V.

Se presentan en la Figura 3.12, los transitorios potencioestáticos a 80 °C A) -778 y B) -779 mV C), en el sistema GC/ChCl: urea + lixiviado del cátodo por 4 horas, con respecto a las

curvas adimensionales teóricas, se observa la formación de un máximo de densidad de corriente con las coordenadas (t_m, j_m) , este procedimiento resulta fundamental para apreciar las características asociadas con los procesos de nucleación y crecimiento, se observa claramente como en ambos transitorios con t menor que t_m (t máxima) sigue de cerca el mecanismo de nucleación instantáneo, por lo que el proceso de nucleación es rápido, ocurre sobre un número considerable de sitios activos. Lo anterior aún no confirma totalmente que el proceso este gobernado por nucleación y crecimiento 3D, se presenta un electrodeposición correspondiente a una aleación bimetalica (Co-Ni).

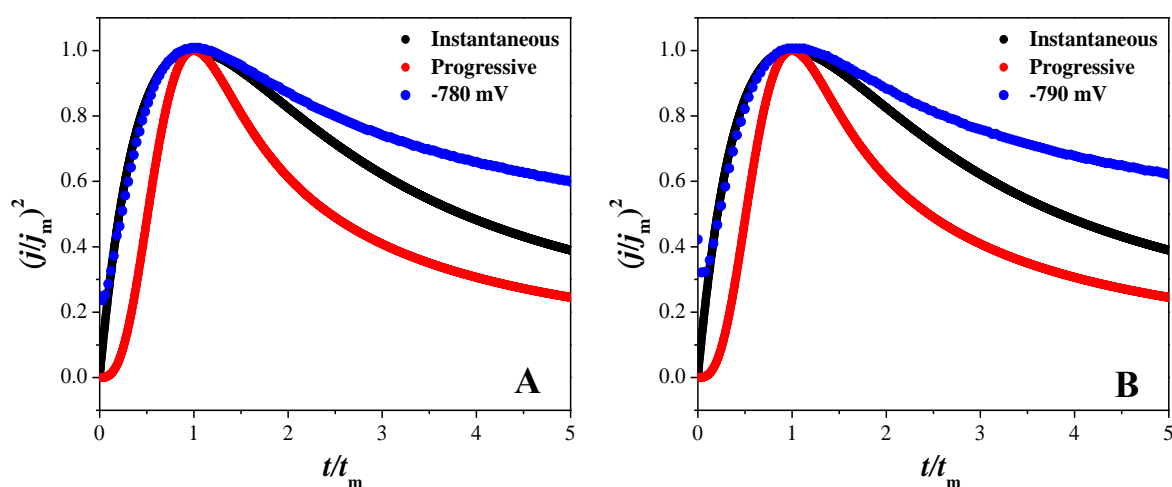


Figura 3.12. Análisis de los adimensionales teóricos y experimentales registrados a A) -780 y B) -790 mV en el sistema GC/ChCl: urea + lixiviado del cátodo por 4 h, usando el modelo de Sharifker y Hills [71].

La Figura 3.13 muestra los transitorios potencioestáticos de 1ChCl: 2Urea + lixiviado del cátodo por 24 h de acuerdo con el estudio voltamperométrico realizado previamente (Figura 3.9B), para la obtención de la familia de transitorios, a valores de sobrepotencial desde -0.70 a -0.79 V, con respecto a las curvas adimensionales teóricas, se muestra la formación de un máximo de densidad de corriente con las coordenadas (t_m, j_m) , con este procedimiento se pueden apreciar las características asociadas con los procesos de nucleación y crecimiento, claramente se observa como en los tres transitorios con t menor que t_m (t máxima) sigue de cerca el mecanismo de nucleación instantáneo.

La familia de transitorios potenciostáticos obtenidos a 80 °C, con valores de potencial desde -700 a -790 mV, para el sistema de 1ChCl: 2Urea + lixiviado del cátodo por 24 h, presentan el mismo comportamiento que los mostrados en la Figura 3.11, observando una caída de la densidad de corriente hacia valores menos positivos asociada a la pseudocapacitancia, pero esta disminuye con el aumento del potencial aplicado, siguiendo el proceso con un aumento de la densidad de corriente, hacia el máximo dando fin a la formación de nuevos núcleos sobre la superficie del carbón vítreo, seguidos del crecimiento de estos núcleos ya formados proceso evidenciado por la disminución de la densidad de corriente, sin que exista un traslape entre cada transitorio.

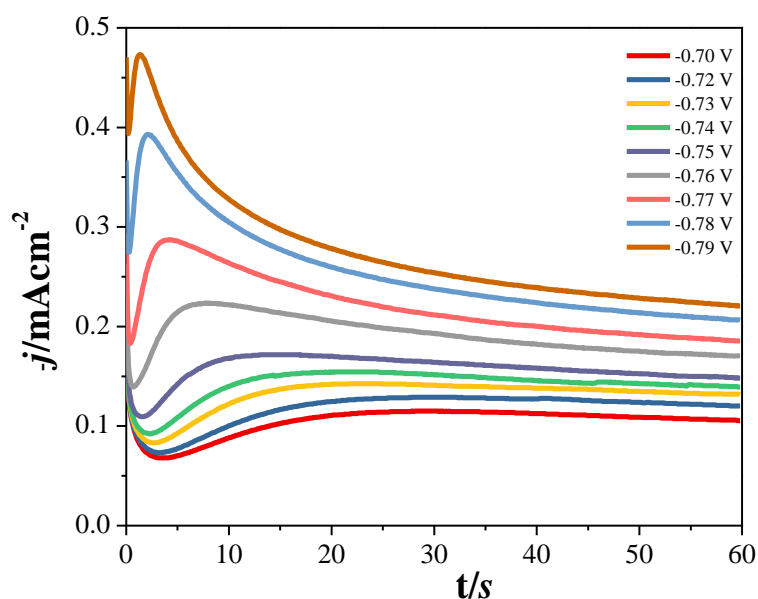


Figura 3.13. j - t transitorios en el sistema 1ChCl: 2Urea + lixiviado del cátodo por 24 h, con un electrodo de carbón vítreo a 80 °C, desde potenciales de -0.70 a -0.79 V.

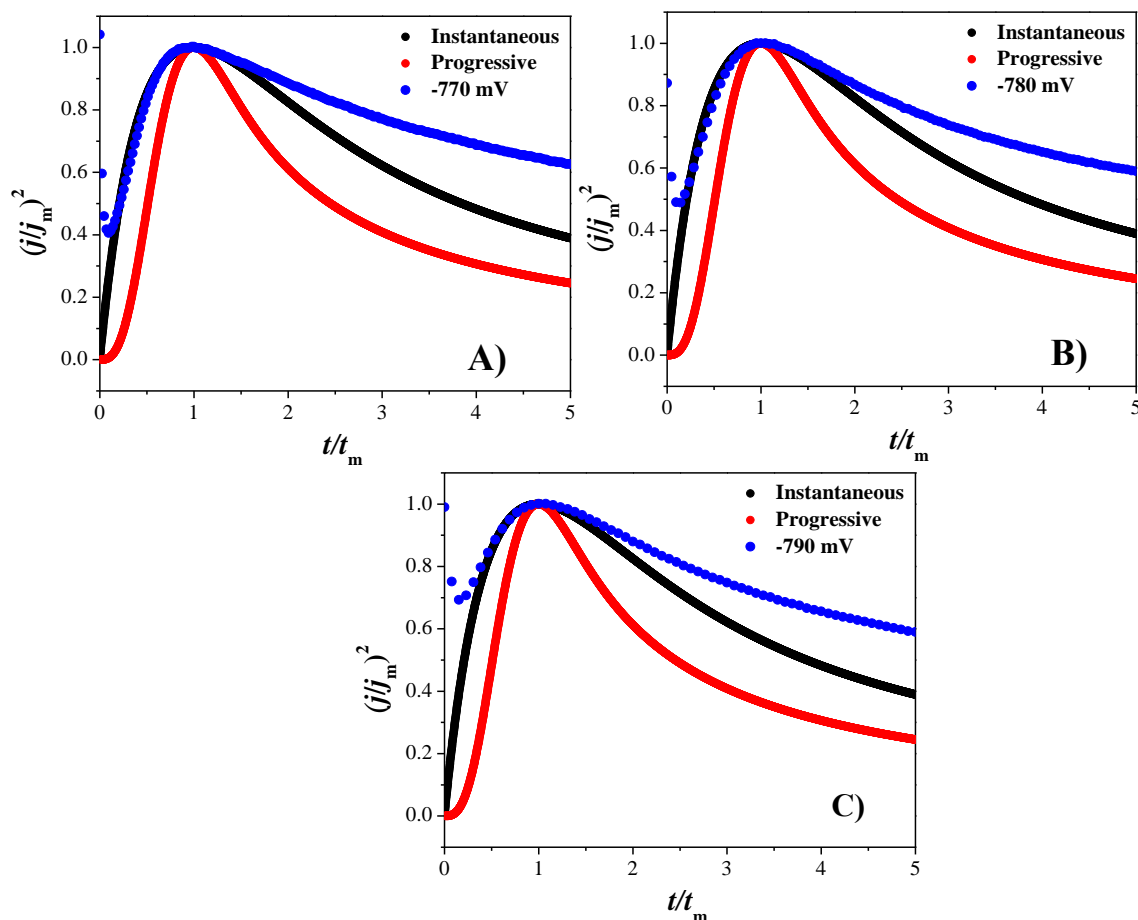


Figura 3.14. Adimensionales teóricos y transitorios de densidad de corriente experimental registrados A) -770, B)-780 y C)-790 mV en el sistema GC/ChCl: urea + lixiviado del cátodo por 24 horas.

En la Figura 3.12, se muestran los transitorios potenciostáticos a 80 °C A) -778 y B) -779 mV C), en el sistema GC/ChCl: urea + lixiviado del cátodo por 4 horas, con respecto a las curvas adimensionales teóricas, se observa la formación de un máximo de densidad de corriente con las coordenadas (t_m, j_m) , este procedimiento resulta fundamental para apreciar las características asociadas con los procesos de nucleación y crecimiento. Se observa claramente como en ambos transitorios con t menor que t_m (t máxima) sigue de cerca el mecanismo de nucleación instantáneo; sin embargo, para t mayor que t_m la densidad de corriente aumenta a medida que aumenta t/t_m , quedando a corrientes superiores a las presentadas por su adimensional de nucleación y crecimiento instantáneo. Lo anterior aún no confirma totalmente que el proceso este gobernado por nucleación y crecimiento 3D, debido a la presencia de electrodepositos correspondientes a una aleación bimetalica (Co-Ni).

3.4.4 Transitorios potencioestáticos y ajuste con el modelo de Díaz-Morales para aleaciones bimetálicas

Por medio del modelo propuesto por Díaz-Morales et al [1], descrito en el capítulo 1 de este trabajo de tesis, para realizar el estudio de la cinética de nucleación y crecimiento controlado por difusión de aleaciones bimetálicas, y de acuerdo con los resultados obtenidos se empleó la ecuación (52) en su forma parametrizada mostrada en la ecuación (53).

$$i = \frac{D_w FC^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left(1 - \exp \left[-N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1-e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad (52)$$

$$i = P_1 t^{-1/2} \left(1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1-e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad (53)$$

Con

$$P_1 = \frac{D_w FC^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \quad (54)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \quad (55)$$

Además, se consideró la reducción del agua residual sobre la superficie de los electrodepósitos de Co-Ni, modelo propuesto por Palomar et al [2], mostrado en la ecuación (32), por lo que la ecuación queda de la siguiente forma:

$$j(t) = (P_4 + P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1-e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad (56)$$

$$P_4 = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} z_{PR} F k_{PR} \quad (30)$$

Se observa como esta ecuación es similar a la ecuación (32), pero en la ecuación (53), D_w y D_a son valores desconocidos para el sistema, por lo cual solo se observó la variación de P_4 y P_2 con respecto al potencial aplicado.

En la Figura 3.15, se muestran los mejores ajustes obtenidos con la ecuación (56) a partir de los datos experimentales, comparando con la curva experimental j - t obtenida por la

electrodeposición de Co-Ni A) -0.70 y B) -0.76 V, se observa que el modelo teórico aplicado ajusta al comportamiento que presentan los datos experimentales.

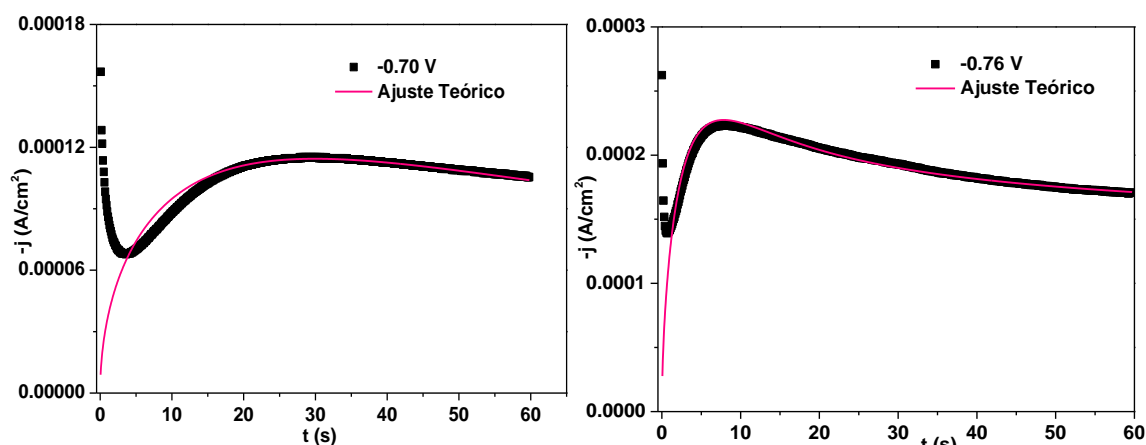


Figura 3.15 Transitorios potenciostáticos de corriente en el lixiviado del cátodo obtenidos a potenciales de A) -0.70 y B) -0.76 V por 24 h en 1ChCl: 2Urea a 80 °C. La línea sólida muestra el ajuste teórico con la ecuación (56).

Tabla 3.2. Parámetros y datos cinéticos obtenidos de los transitorios de corriente potenciostáticos experimentales utilizando la ecuación (56).

E	$10^4 P1$	P2	A	P4
V	$As^{1/2}cm^{-2}$	s^{-1}	Acm^{-2}	s^{-1}
-0.7	8.75	0.04199	1.01×10^{24}	1.22×10^{-18}
-0.72	10	0.04061	1.66×10^{21}	2.73×10^{-20}
-0.73	10.04	0.04776	2.62×10^{27}	1.98×10^{-19}
-0.74	10.60	0.05448	4.95×10^{14}	4.63×10^{-20}
-0.75	3.07	0.18839	1.78×10^{27}	1.07×10^{-4}
-0.76	3.55	0.29684	2.06×10^{17}	1.25×10^{-4}
-0.77	4.21	0.47559	7.38×10^{19}	1.33×10^{-4}
-0.78	4.84	0.85296	2.91×10^{22}	1.48×10^{-4}
-0.79	5.00	1.36363	2.69×10^{18}	1.62×10^{-4}

La Tabla 3.2 muestra los valores obtenidos después del ajuste de los transitorios potenciostáticos, la N_0 en la superficie del electrodo está implícita en P2, aumenta a medida que el potencial de deposición se vuelve más negativo. La Figura 3.17 A) muestra estos datos con su ajuste exponencial con la ecuación $y = 0.278313 e^{(-54.44x)}$, el cual tiene un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.99343$ para la A, se observan valores de órdenes de magnitud

grandes, lo cual coincide con los adimensionales (Fig. 3.4) se trata de nucleación instantánea. También es importante observar que la reducción de agua residual presente en el DEP sobre la superficie del electrodepósito Co-Ni incrementa con el potencial a partir de -0.75 V (Figura 3.16C), a potenciales más positivos esta reducción está presente en menor cantidad, en la Figura 3.17B) se muestra estos datos con su ajuste lineal cuya ecuación es: $y = -0.000878621 - 0.00132x$, con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.98711$. Mientras que la variación de la densidad de corriente del Co-Ni, sin la contribución de la reducción del agua residual, se muestran en la Figura 3.16A) para potenciales de electrodeposición más negativos, donde se nota un incremento de la densidad de corriente, signo de nucleación, acompañado de un descenso de los valores de densidad de corriente, a partir del máximo.

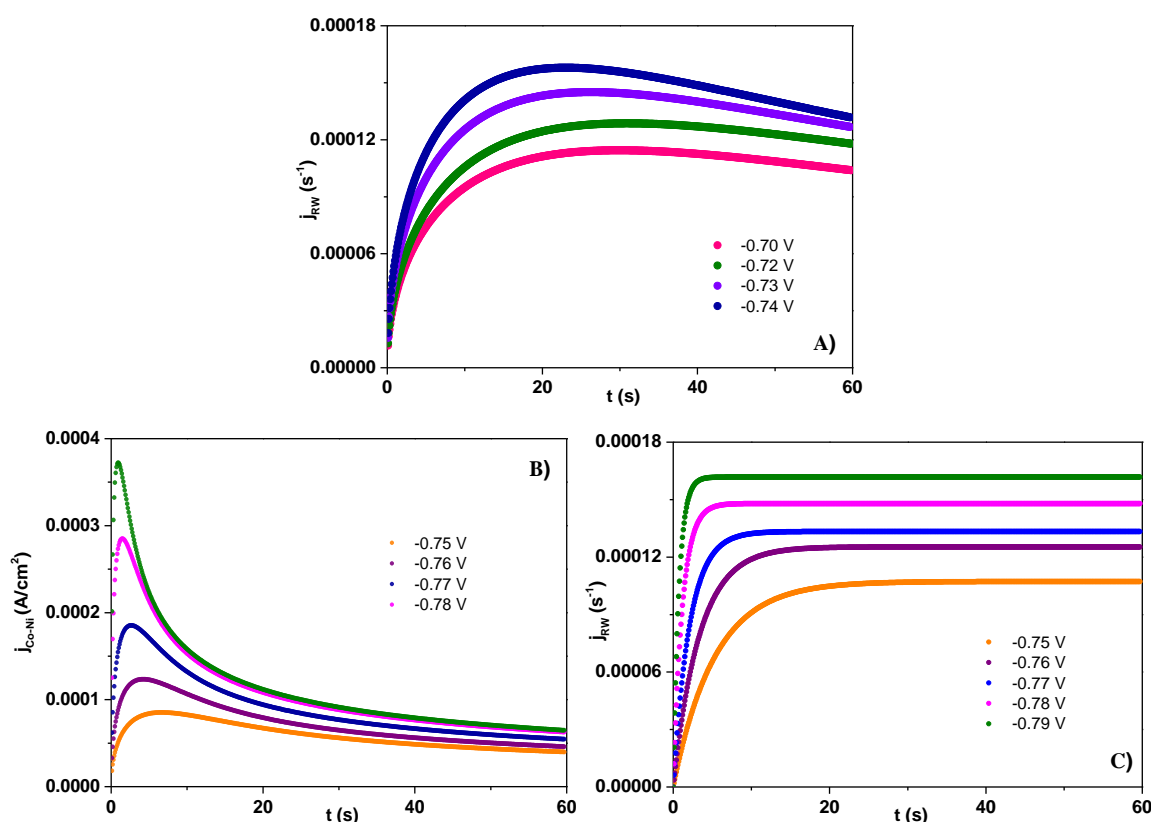


Figura 3.16 j-t transitorios de la electrodeposición de Co-Ni sobre carbón vítreo sin la contribución de j_{RW} definida por la ecuación (30) a potenciales de A) -0.7 a -0.74 V y B) -0.75 a -0.79 V y C) la variación de j_{RW} con respecto al potencial aplicado.

Para potenciales de electrodeposición altos, se muestra claramente el aumento de los valores de densidad de corriente, indicando la formación de núcleos metálicos sobre la superficie del electrodo, hasta alcanzar un valor de densidad de corriente máximo, seguido por un descenso

en la intensidad de corriente terminando el proceso de nucleación y dando paso al crecimiento de los núcleos ya formados (Fig. 3.16 B), aunque las corrientes finales no se superpusieron, el proceso está controlado por transferencia de masa, tratándose de nucleación y crecimiento 3D.

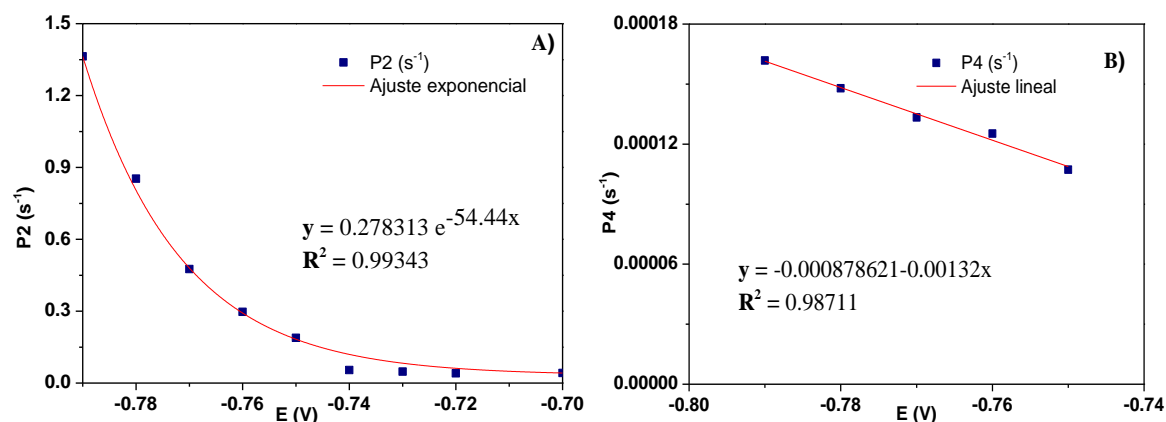


Figura 3.17. A) Dependencia exponencial de $P2$ (N_0) y B) Dependencia lineal de la reducción del agua residual sobre el electrodepósito de Co-Ni en función del potencial.

Sin embargo, los experimentos potenciostáticos reflejan el efecto de la pseudocapacitancia. La Figura 3.15 muestra como el ajuste realizado con la ecuación (56), no toma en cuenta la primera parte del transitorio, atribuida a la pseudocapacitancia entre el tiempo (t) 0 y 1 s, de acuerdo con esto se propone un segundo modelo para conocer la cinética de nucleación y crecimiento controlado por difusión de la aleación bimetálica Co-Ni, tomando en cuenta la contribución de la adsorción. La ecuación (56) se describe de acuerdo a la ecuación (57):

$$j(t) = k_1 \exp(-k_2 t) + (P_4 + P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right] \right\} \right) \quad (57)$$

Los mejores ajustes obtenidos con esta ecuación (57), se muestran en la Figura 3.18 a partir de los datos experimentales, comparando con la curva experimental j - t obtenida por la electrodeposición de Co-Ni, A) -0.70 y C) -0.76 V, se observa que el modelo teórico aplicado ajusta adecuadamente al comportamiento que presentan los datos experimentales, en B), la contribución de las curvas teóricas correspondientes a la nucleación y crecimiento 3D del Co-Ni (j_{Co-Ni}), la pseudocapacitancia (j_{ADS}), y la reducción del agua residual (j_{RW}) fueron obtenidas con las ecuaciones (24), (34), y (53).

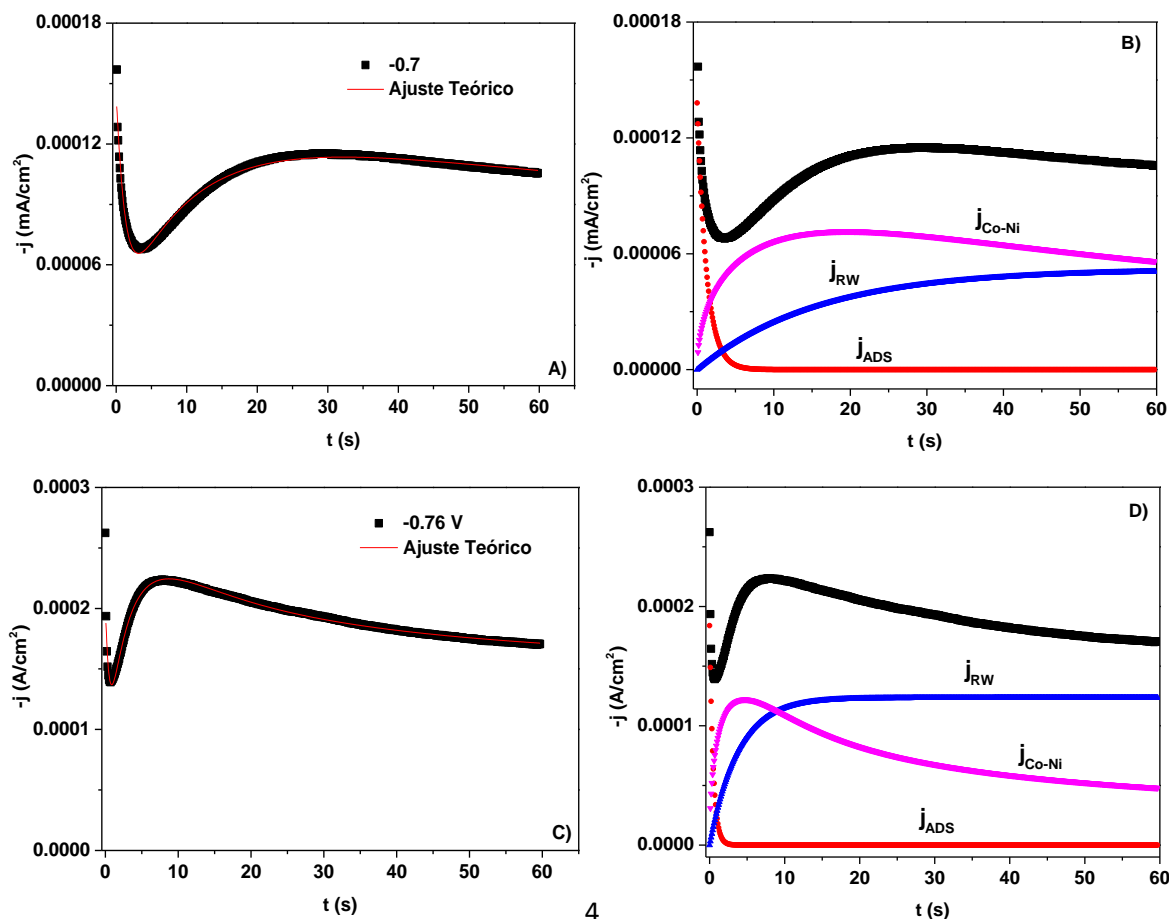


Figura 3.18. Curva experimental obtenida A)-0.7 y B) -0.76 V, cada una con su ajuste teórico (Ec. 57), se observan sus contribuciones de $j_{\text{Co-Ni}}$ y j_{RW} obtenidas con las ecuaciones (27) y (34); respectivamente, C)-0.7 y D) -0.76 V.

Los valores obtenidos después del ajuste de los transitorios potenciostáticos con la ecuación (57) (tabla 3.3), la N_0 en la superficie del electrodo está implícita en P2, este aumenta a medida que el potencial de electrodeposición se vuelve más negativo. La Figura 3.19 A) muestra estos datos con su ajuste exponencial con la ecuación $y = 5 \times 10^{-11} e^{-29.52x}$, con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.9585$, para la A se observan valores de órdenes de magnitud grandes pero, son valores relativamente pequeños, al tratarse de nucleación instantánea tal y como lo describen los adimensionales, los valores obtenidos para A con -0.72 , -0.74 , -0.75 , -0.78 y -0.79 V no coincide con los adimensionales (Figura 3.4).

Tabla 3.3. Parámetros y datos cinéticos obtenidos de los transitorios de corriente potencioestáticos experimentales utilizando la ecuación (57).

E	10⁴ k₁	k₂	10⁴ P1	P2	A	P4
V	A	s⁻¹	As^{1/2}cm⁻²	s⁻¹	Acm⁻²	s⁻¹
-0.7	1.38	0.81565	4.43	0.06404	8.96 x10 ¹⁶	5.19 x10 ⁻⁵
-0.72	1.47	0.62705	5.35	0.06573	1.25301	5.34 x10 ⁻⁵
-0.73	1.47	0.91796	2.94	0.10699	9.91 x10 ²³	9.39 x10 ⁻⁵
-0.74	1.63	0.79274	2.73	0.13989	2.09013	1.04 x10 ⁻⁴
-0.75	1.74	1.01392	2.58	0.19712	3.54154	1.16 x10 ⁻⁴
-0.76	1.84	2.11475	3.70	0.26688	7.72 x10 ¹⁸	1.23 x10 ⁻⁴
-0.77	2.17	3.47182	4.37	0.43096	8.84 x10 ¹⁹	1.31 x10 ⁻⁴
-0.78	2.81	0.72536	5.15	0.62752	2.44172	1.42 x10 ⁻⁴
-0.79	4.00	0.69801	5.62	0.60579	4.04317	1.50 x10 ⁻⁴

Es importante observar que la reducción de agua residual presente en el DEP sobre la superficie del electrodeposición Co-Ni incrementa, cuando el potencial es más negativo (Figura 3.20C). En la Figura 3.19B), se muestra estos datos con su ajuste lineal cuya ecuación de ajuste es: $y = -0.000773025 - 0.00118x$ con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.92905$. Mientras que la variación de la densidad de corriente del Co-Ni, sin la contribución de la reducción del agua residual, se observa en la Figura 3.16A) para potenciales de electrodeposición altos, donde se muestra un incremento de la densidad de corriente a valores más positivos, lo cual generó la formación de núcleos metálicos sobre la superficie del electrodo, hasta alcanzar un valor de densidad de corriente máximo, seguido por un descenso en la intensidad de corriente terminando el proceso de nucleación y dando paso al crecimiento de los núcleos ya formados, las corrientes finales no se superponen al igual que con el modelo anterior.

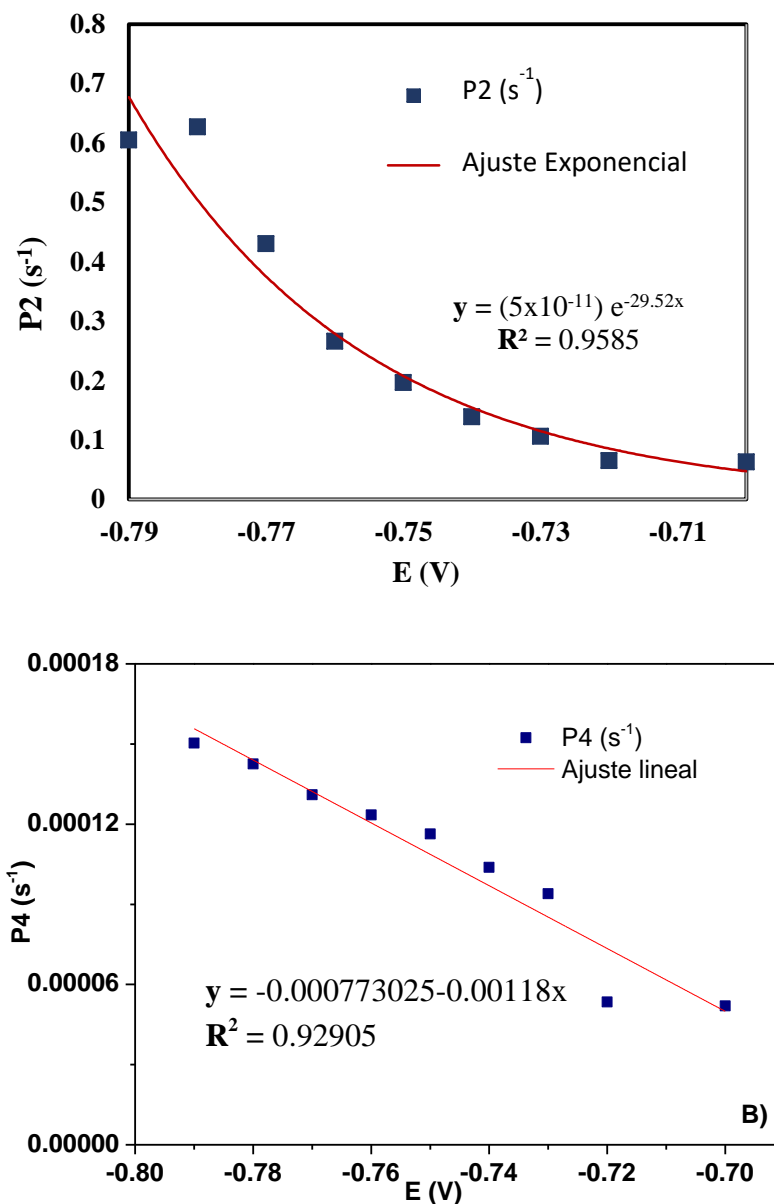


Figura 3.19. A) Dependencia exponencial de P2 (N₀) y B) Dependencia lineal de la reducción del agua residual sobre el electrodeposición de Co-Ni en función del potencial.

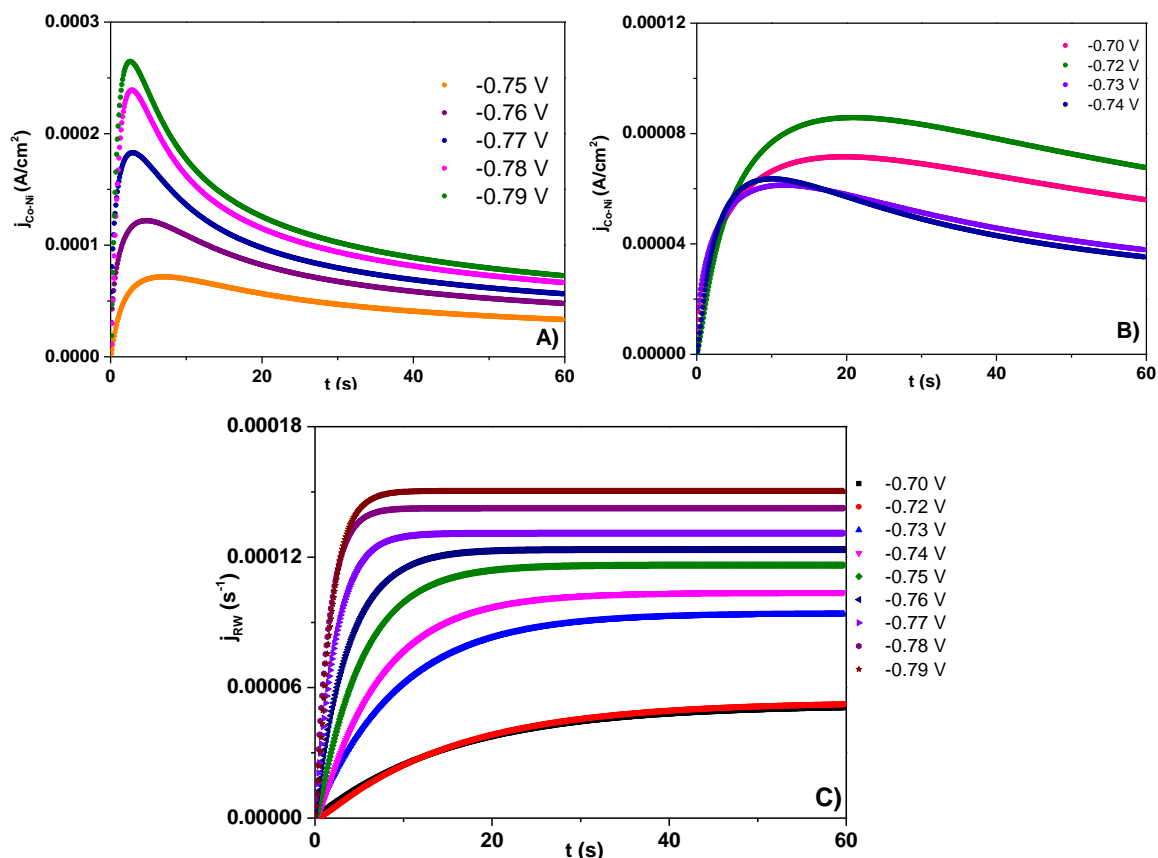


Figura 3.20 j-t transitorios de la electrodeposición de Co-Ni sobre carbón vítreo sin la contribución de j_{RW} definida por la ecuación (30) a potenciales de A) -0.7 a -0.74 V y B) -0.75 a -0.79 V y C) la variación de j_{RW} con respecto al potencial aplicado.

3.4.5 Análisis de los electrodepósitos de Ni y Co por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

De acuerdo con las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías obtenidas, el sistema de los polvos del cátodo lixiviado durante 24 horas con 1ChCl: 2Urea, presenta la mejor respuesta electroquímica para la recuperación de los metales Ni y Co, por lo anterior se caracterizó por MEB, los electrodepósitos obtenidos en este sistema.

La imagen de MEB (ver Fig. 3.21) muestra el electrodepósito de Co-Ni con una morfología esférica en algunas partes, se observan aglomerados. El EDX realizado a muestras preparadas al mismo potencial pero a tiempos de electrodeposición de 600 y 1200 s, Figura 3.22, a medida que se aumenta el tiempo de electrodeposición la señal del carbón se ve disminuida esto puede deberse a que la superficie del electrodo se recubre con Co y Ni señales que

aumentan con el tiempo de depósito, por último, se observa una señal correspondiente a oxígeno, misma que puede deberse a la oxidación de la superficie metálica.

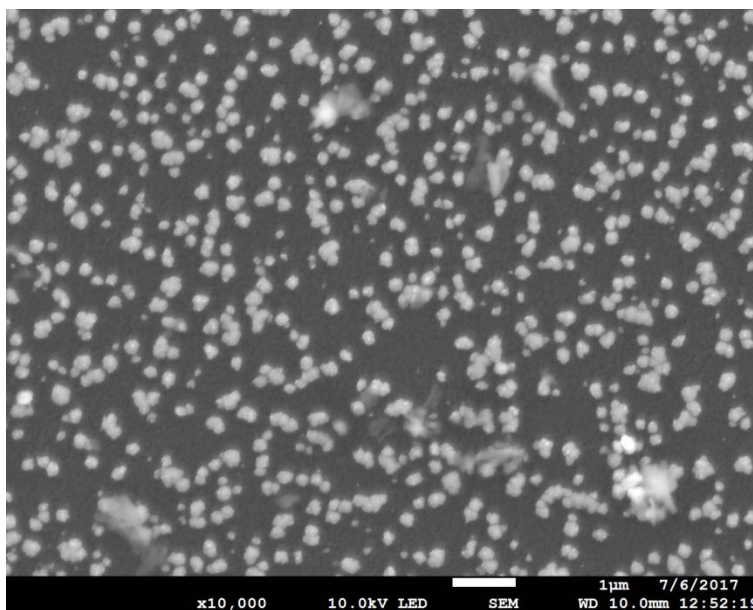


Figura 3.21 Imagen MEB del electrodepósito de Co-Ni obtenida a 80°C, -0.78 V y 300 s, sobre carbón vítreo, a partir de los polvos del cátodo de la batería Ni-MH lixiviado por 24 h en 1ChCl: 2Urea.

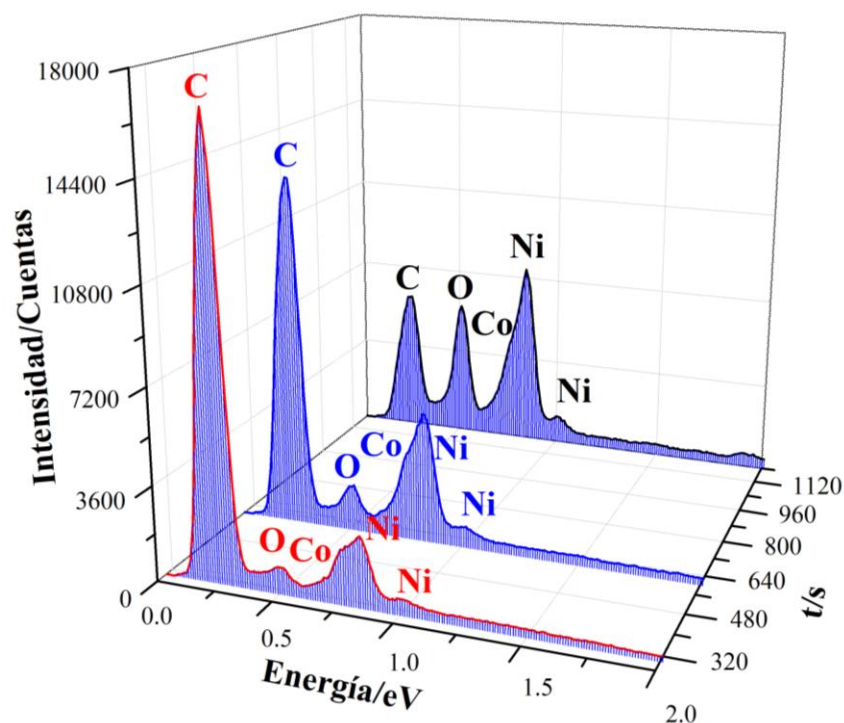


Figura 3.22 EDX de los electrodepósitos de los polvos del cátodo sobre carbón vítreo lixiviados durante 24 horas en 1ChCl: 2Urea, i-t a -0.78 V a 80 °C a 3 tiempos diferentes a) 300, b) 600 y c) 1200 s.

3.5 Conclusiones.

La aleación Co-Ni fue recobrada a partir de los polvos del cátodo de la batería Ni-MH lixiviados por 24 h en el DEP 1ChCl: 2Urea. El níquel se recobró de 84.1 y 83.6% para el ánodo y cátodo, mientras que para cobalto, 53.1 y 53.3%, con respecto al recobro en 2 M H_2SO_4 .

La aleación de Co-Ni fue recuperada a -0.78 V y 300 s. El porcentaje de composición obtenido de estas partículas metálicas de Co-Ni, después de 1200 s, corresponde a 64.09% Ni y 35.90% Co.

El DEP formado por ChCl: Urea puede ser utilizado para lixiviar las baterías de desecho, como una alternativa para reemplazar los medios ácidos tradicionales, reduciendo así los desechos peligrosos y la contaminación del medio ambiente.

A partir del análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente por medio del modelo propuesto por Díaz-Morales et al, sumando a este la contribución de la reducción de agua residual propuesto por Palomar et al, se determinó que el proceso de nucleación es tridimensional controlado por la difusión, del tipo instantánea, además permitió reafirmar que la variación de la frecuencia de la nucleación por sitio activo coincide con la nucleación instantánea, y la contribución del parámetro P2 (con N_0 implícito) aumenta a medida que el potencial de electrodeposición se vuelve más negativo. Sin embargo, este modelo no considera los valores de la pseudocapacitancia.

Los ajustes a los transitorios potenciostáticos con el segundo modelo propuesto, tomando en cuenta la contribución de la adsorción, P2 (con N_0 implícito) aumenta a medida que el potencial de deposición se vuelve más negativo, pero los valores obtenidos para la frecuencia de nucleación por sitio activo tiene ordenes de magnitud diferentes y no coinciden con los adimensionales. Ambos modelos permitieron observar que la reducción de agua residual presente en el DEP sobre la superficie del depósito Co-Ni incrementa con el potencial. Sin embargo, el primer modelo fue el mejor para los fines requeridos en este proyecto.

A partir de la caracterización por SEM se corroboró que los núcleos metálicos siguen un proceso de nucleación instantánea y a partir de los análisis EDX se determinó que el depósito metálico está formado por Ni con cierto contenido de Co.

Capítulo 4 Influencia del sustrato (GC, Au/Ti/Si y Pt) en la electrodeposición de cobalto a partir de un disolvente eutéctico profundo.

4.1 Metodología.

4.1.1. Preparación de 0.1 M CoCl_2 en DEP (1Cloruro de colina: 2Urea).

El DEP fue preparado usando cloruro de colina [$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$] (Acros Organics, >99%) y urea (ACS, Reag., >99.5%) en la proporción molar 1Cloruro de colina: 2Urea. Ambos sólidos (1ChCl:2Urea) fueron calentados a 50 °C y con agitación constante hasta obtener una solución líquida e incolora, como especie electroactiva se utilizó el $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, >99.9%). Previo a la disolución en DEP, la sal de Co fue secada a 100 °C durante 10 horas para obtener la máxima deshidratación

Las mediciones electroquímicas fueron desarrolladas en PGSTAT30 y con el software GPES, utilizando una celda electroquímica de tres electrodos, siendo los 3 diferentes electrodos de trabajo, carbón vítreo (con un diámetro de 2 mm), Au (policristalino) en forma de bola, oblea de Au/Ti/Si y Pt (policristalino) en forma de bola, una espiral de platino fue utilizado como contra-electrodo, el electrodo de referencia fue un Ag/AgCl con una disolución 3.0 M cloruro de potasio, colocado en un capilar de Luggin el cual contenía DEP. El electrodo de carbón vítreo fue pulido a espejo con alúmina de diferentes grados (3.75 y 1.87 μm); posteriormente, fue colocado en el baño de ultrasonido, durante 2 min en agua y secado al aire antes de sumergirlo en la solución.

Los experimentos voltamperométricos se realizaron a 50 mVs^{-1} , con una temperatura de trabajo constante de 70 °C, lo cual favorece la conductividad eléctrica bajando la viscosidad del DEP, se realizó un solo ciclo de voltamperometría cíclica iniciando el escaneo a potenciales negativos. El comportamiento electroquímico de los procesos de electrodeposición fueron siempre obtenidos usando voltamperometría cíclica en el DEP (1ChCl:2Urea) con 0.1M CoCl_2 .

4.1.2. Caracterización de los electrodepositos sobre los sustratos utilizados, carbón vítreo, Oblea de Au/Ti/Si, Platino (policristalino) bola.

Las morfologías de los depósitos fueron observadas usando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo JSM-7100F Analytical Microscopy. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos usando un difractometro PANalytical X'Pert-PRO MRD, con geometría óptica paralela, en la configuración de incidencia de pastoreo (1°) usando radiación Cu K α ($\lambda=0.1542$ nm). Con un escaneo de 2θ , entre 10 y 100° , entre 10 y 100° , con un tamaño de paso de 0.05 y un tiempo de 15 s por paso.

Las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de las energías de enlace (BE) se realizaron con un sistema multitecnico PHI 5600.

4.2. Electrodeposición de Co en 0.1 M CoCl $_2$ (1ChCl:2Urea)

4.2.1 Blanco de la solución, DEP (1ChCl:2Urea).

El comportamiento de los electrodos en el DEP (ChCl: Urea) libre de Co fueron evaluados, la velocidad de escaneo fue de 50 mVs $^{-1}$ a 70 °C, (Figura 4.1), utilizando el carbón vítreo como sustrato se tiene un amplio intervalo de potencial con límite catódico cercano a -2.4 V (vs. Ag/AgCl) y límite anódico desde $+0.4$ V, observando los procesos de oxidación y reducción del solvente [89], en cambio con el sustrato de Au se reduce el intervalo de potencial con límites de potencial de -1.5 a 0.5 V (vs. Ag/AgCl), previo a la oxidación del másico del DEP que coincide con lo ya reportado en la literatura [74], no se observaron cambios importantes con el electrodo de Au/Ti/Si, en cambio utilizando el electrodo de Pt (policristalino), el intervalo de potencial se estrecha más especialmente en el lado catódico, se observa un pico prominente en el sentido de la oxidación aproximadamente en -1.2 V que tiene origen en la reducción del solvente, este aumenta en densidad de corriente al alargar el límite de reducción a potenciales más negativos, la oxidación del DEP en este sustrato (Pt) ocurre en -0.9 V pero a medida que se alarga el limite catódico a valores más negativos la oxidación se presenta en potenciales menos positivos. La formación de gas en la superficie

del electrodo a medida que se observaba un producto de reducción en el electrodo alargando el barrido a valores lo suficientemente negativos [90].

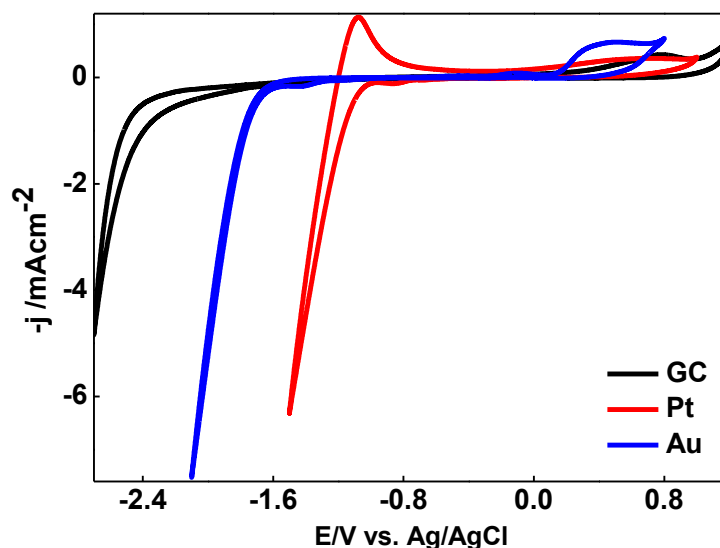


Figura 4.1. Voltamperometría cíclica a 50 mVs^{-1} en un DEP a 70°C , usando los electrodos de trabajo: a) Carbón vítreo, b) Au bola (policristalino) y c) Platino (policristalino) bola.

4.2.2. Electrodeposición de Co sobre un sustrato de carbón vítreo.

El proceso de electrodeposición del Co fue evaluado usando el mismo solvente (ChCl: Urea) preparado con cobalto (II) en diferentes sustratos en un amplio intervalo de potencial. La Figura 4.2 muestra los experimentos voltamperométricos a diferentes límites en carbón vítreo. Los resultados obtenidos a límites de potencial moderados son coherentes con lo reportado previamente [66]. A límites menos negativos, se registra un ciclo típico de nucleación seguido por un pico de oxidación en el escaneo positivo (Pico A_1), envolviendo más corriente a medida que el límite se hace más negativo (Figura 4.2, curvas a-d). En estas condiciones, extendiendo el barrido positivo, sólo aparece una corriente suave a 1.0 V , similar a la obtenida de la solución en blanco. Al alargarse el barrido negativo, se desarrolló un pico de reducción claro y se aumentó la carga registrada bajo el pico de oxidación. Este pico fue seguido por la reducción de DES que estaba claramente avanzada en el Co recién depositado respecto del sustrato de carbón vítreo.

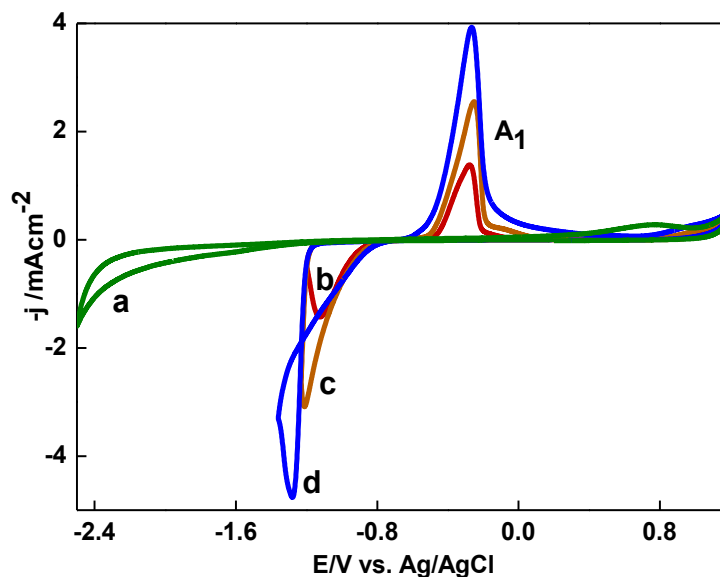


Figura 4.2. Voltamperogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo de carbón vítreo en DES a) blanco de la solución, y DES con 0.1 M CoCl_2 a 70°C a los límites de potencial b) -1.2 a 1.2 V , c) -1.23 a 1.2 V y d) -1.36 a 1.2 V .

Por otra parte, cuando el barrido se realiza hasta potenciales más negativos, se observa un segundo pico catódico asociado a la reducción del solvente, al invertir el escaneo en sentido anódico se muestra una dramática disminución de la carga dentro del pico de oxidación A_1 , siguiendo el escaneo a valores de potencial más positivos se registra una banda de corriente positiva a la vez que crece la carga del pico de reducción del solvente, previo a la oxidación del másico del solvente.

Con el fin de extraer mayor información sobre el comportamiento de la solución de Co en el sustrato de CV a lo largo de los potenciales límite, se realizaron diferentes experimentos voltamperométricos en diferentes condiciones. Al principio, para los límites menos negativos, se aplicaron tiempos de espera voltamperométricos (Fig. 4.4, b). Se retuvo el potencial a un potencial negativo en el escaneo de reducción, dando como resultado un aumento en la carga de oxidación bajo el pico A_1 , efecto que ya era esperado. En cambio, cuando el tiempos de espera voltamperométrico, se realizó durante la exploración positiva a potenciales correspondientes antes del máximo del pico A_1 , el perfil voltamperométrico en el escaneo anódico revela una disminución de la corriente en el pico de oxidación, como una función del tiempo de retención, debajo del pico, pero no se observó ninguna división en el perfil de pico.

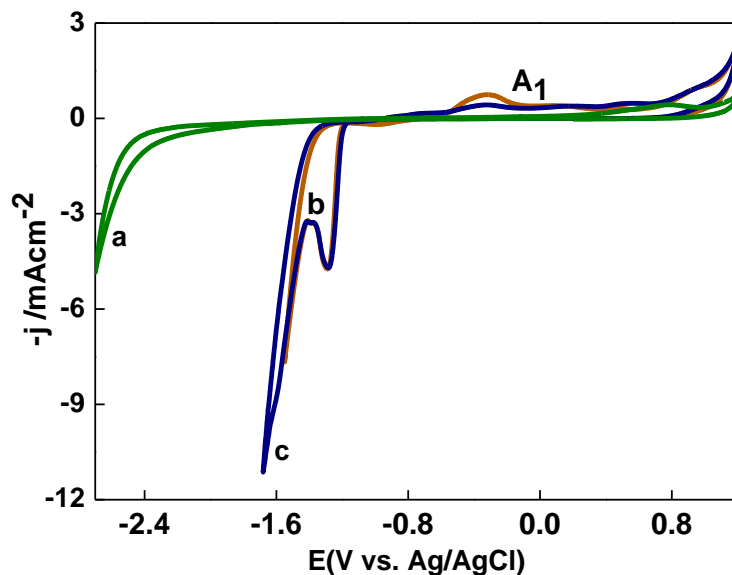


Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo de carbón vítreo en el DEP a) blanco de la solución, y DES con 0.1 M CoCl_2 a 70°C a los límites de potencial b) -1.55 a 1.2 V y c) -1.68 a 1.2 V .

Estos experimentos permiten anticipar que se obtiene un electrodepósito de Co monofásico en este medio. Alargando el escaneo a potenciales de oxidación del solvente, no se observaron otras características a potenciales más positivos (Figura 4.5, b).

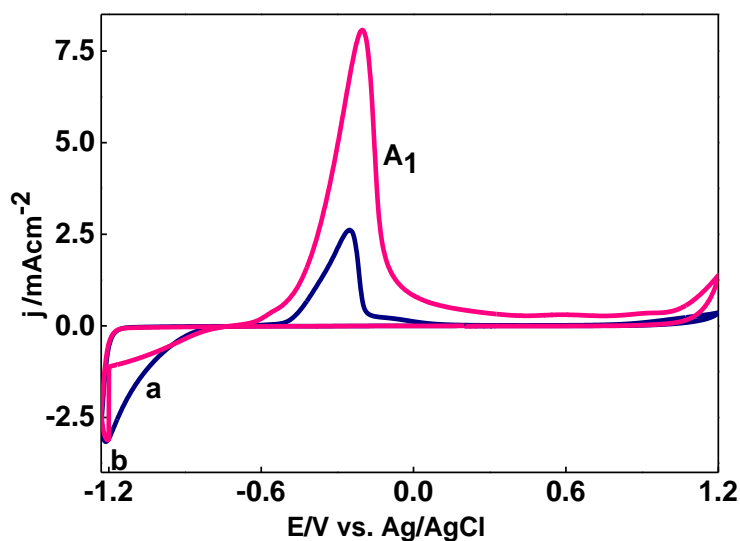


Figura 4.4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 50 mVs^{-1} a partir del DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C , con límites de potencial de a) -1.23 a 1.2 V , b) Tiempos de espera durante 30 s a -1.2 V , con los mismos límites de potencial, ambos realizados sobre carbón vítreo.

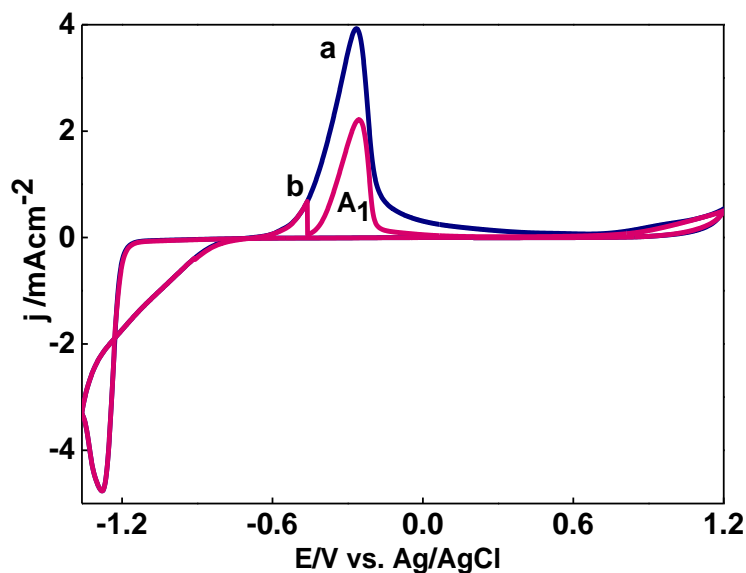


Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 50 mVs^{-1} a partir del DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C , con límites de potencial de a) -1.36 a 1.2 V , b) Tiempos de espera durante 60 s a -0.46 V , con los mismos límites de potencial, ambos realizados sobre carbón vítreo.

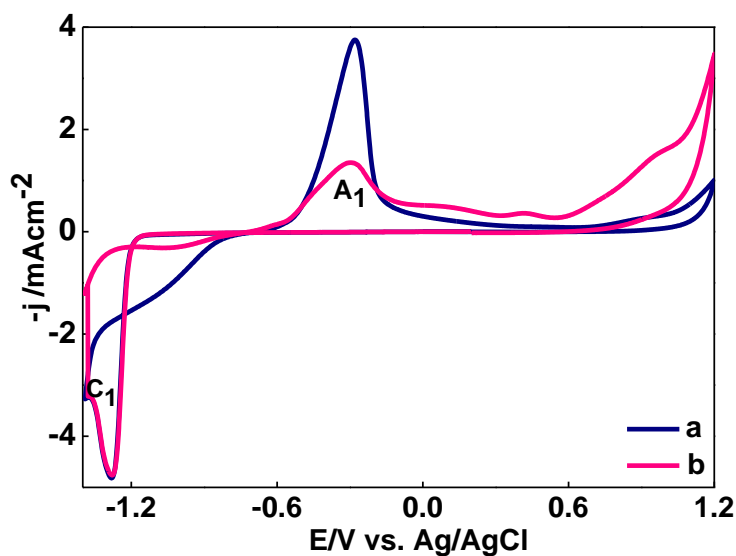


Figura 4.6. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 50 mVs^{-1} con un electrodo de carbón vítreo a partir del DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C , con límites de potencial de a) -1.39 a 1.2 V , b) Tiempos de espera durante 60 s a -1.39 V , con los mismos límites de potencial.

Cuando la retención del potencial fue realizada a límites más negativos como el correspondiente al potencial del pico C_1 , son observados importantes cambios en el escaneo positivo, la carga envuelta dentro del pico A_1 presenta una dramática disminución, seguido

de una banda de oxidación con un incremento importante de corriente a partir de 0.6 V (Figura 4.6).

Estos resultados voltamperométricos conducen a proponer que en el Co recién electrodepositado, se produce alguna reacción de disolvente cuando se alcanza un valor de potencial umbral, reacción que implica la formación de especies que dificultan la oxidación del electrodeposito. Sin embargo, esta situación no sucede cuando el experimento del potencial de retención ocurre con un sobrepotencial bajo durante el análisis de oxidación. No se observan nuevas características, hecho que respalda la propuesta.

4.2.2.1 Transitorios potencioestáticos y ajuste con el modelo Palomar-Pardavé.

Utilizando el DEP seleccionado con 0.1 M CoCl_2 , y tomando en cuenta los estudios voltamperométricos (Figura 4.2) se realizaron los experimentos potencioestáticos a bajos sobrepotenciales corresponden a una nucleación y crecimiento 3D. Se observa un aumento de la densidad de corriente por la aplicación de sobre potenciales de -1.02 a -1.20 V, que generan formación de núcleos metálicos sobre la superficie del sustrato de carbón vítreo, hasta alcanzar un valor de corriente máximo correspondiente al tiempo de superposición de las zonas de difusión, terminando el proceso de nucleación y dando paso al crecimiento de los núcleos ya formados, después la corriente disminuye debido a que la especie electroactiva se agota en las proximidades del electrodo, comenzando el control debido a la transferencia de masa de la especie electroactiva del núcleo de la solución a la superficie del electrodo. Confirmando la superposición de las corrientes, desde tiempos de deposición más largos que la t_m correspondiente, a partir de ahí controlados por transferencia de masa durante el proceso de electrodeposición de Co en este medio (Figura 4.7).

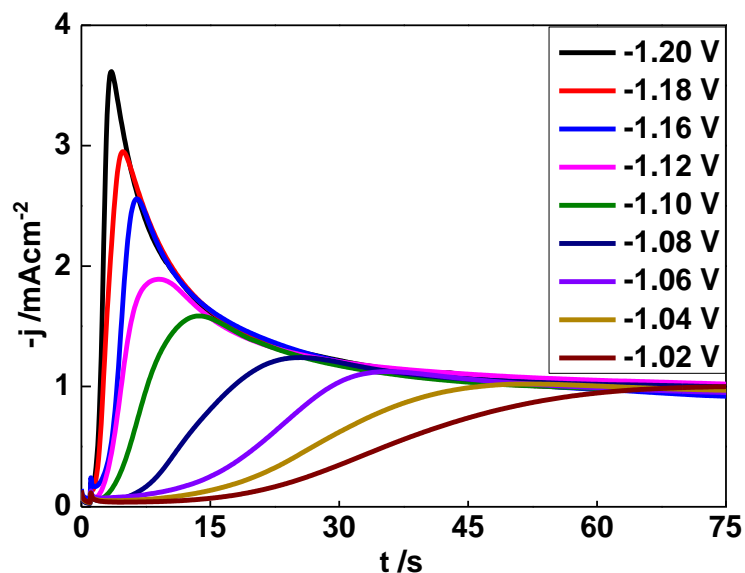


Figura 4.7. j - t transitorios en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DEP de ChCl y urea con un electrodo de carbón vítreo a 70°C , desde los potenciales de -1.02 a -1.20 V.

Se observa en la Figura 4.8, la formación de un máximo de densidad de corriente con las coordenadas (t_m, j_m) , este procedimiento resulta fundamental para apreciar las características asociadas con los procesos de nucleación y crecimiento.

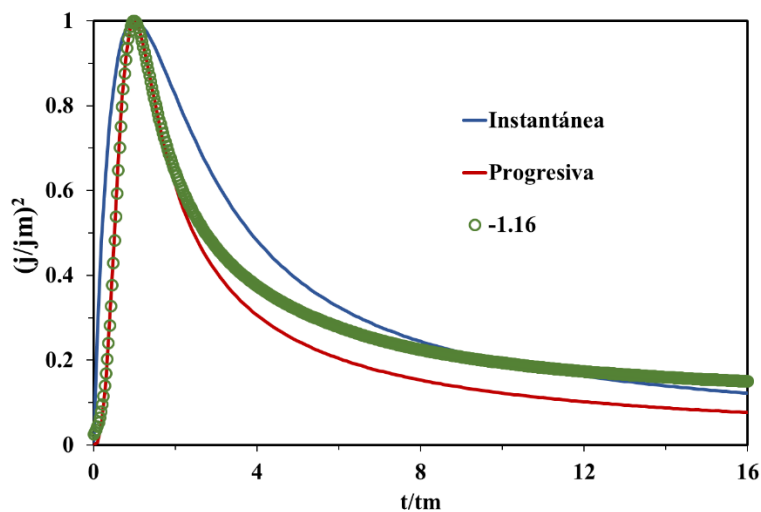


Figura 4.8 Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -1.16 V

Se muestra una comparación de la teoría adimensional para los mecanismos de nucleación instantáneos y progresivos contra un transitorio experimental realizado a -1.16 V, se observa claramente como t menor que t_m (t máxima) sigue de cerca el mecanismo de nucleación progresivo; sin embargo, para t mayor que t_m la densidad de corriente aumenta ligeramente a medida que aumenta t/t_m , este comportamiento ha sido relacionado con la presencia de reacciones electroquímicas relacionadas que ocurren en las superficies de crecimiento de los núcleos metálicos, estudios recientes revelan que el agua residual presente en el DES se redujo con la electrodeposición de Co [91]. Tomando en cuenta estas evidencias, se decide analizar los transitorios potencioestáticos j - t (se utilizó el valor del área geométrica del sustrato) por medio del modelo propuesto por Palomar-Pardavé [2], descrito en el Capítulo 1.

$$j_{\text{total}}(t) = j_{3D}(t) + j_{PR}(t) \quad (31)$$

Con la ecuación (31), se realizó el ajuste a la familia de transitorios obtenida por la electrodeposición de Co sobre un sustrato de carbón vítreo a partir del DEP, obteniendo el valor del D , N_0 , y A . La Figura 4.9 A) muestra una comparación de la curva experimental j - t obtenida por la electrodeposición de Co a -1.16 V y la mejor curva teórica después del ajuste realizado con la ecuación (1) a partir de los datos experimentales, se puede observar que el modelo teórico aplicado ajusta bien al comportamiento que presentan los datos experimentales, en B) se observan claramente la contribución de las curvas teóricas correspondientes a la nucleación y crecimiento 3D del Co (j_{3D}) y la reducción del agua en la superficie del electrodepósito de Co (j_{WR}), obtenidas con las ecuaciones (33) y (34), respectivamente.

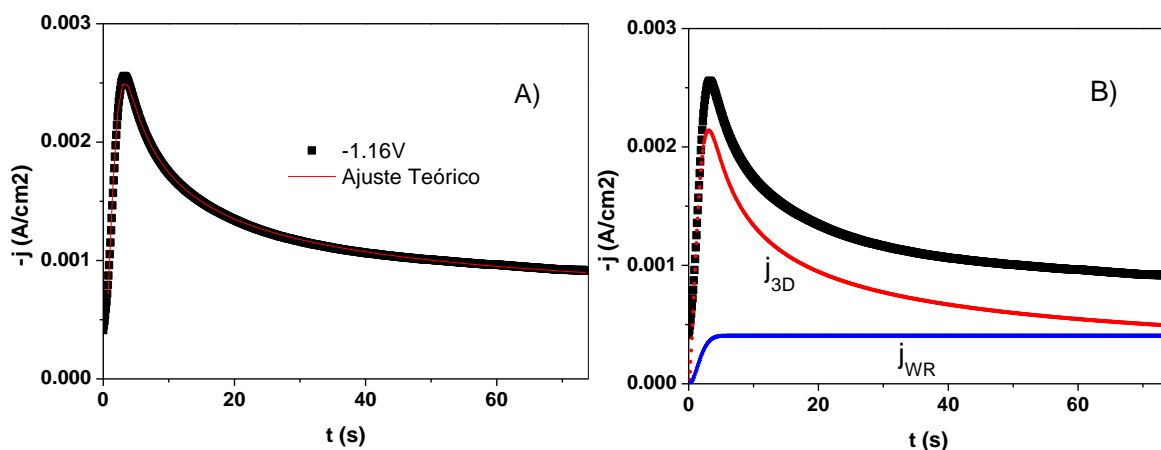


Figura 4.9. Curva experimental obtenida a -1.16 V y A) su ajuste teórico con la Ec. 31, B) se observan sus contribuciones de j_{3D} y j_{WR} obtenidas con las ecuaciones (33) y (34), respectivamente.

Tabla 4.1 Parámetros y datos cinéticos obtenidos de los transitorios de corriente potenciostáticos experimentales utilizando la ecuación (31).

E/V	$10^{-3} P_1/\text{As}^{1/2}\text{cm}^{-2}$	P_2/s^{-1}	A/s^{-1}	$10^6 N_0/\text{cm}^{-2}$	$10^{-7} D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
-1.2	4.62	4.08	0.55	58.16	1.80
-1.18	4.86	2.53	0.29	32.61	1.99
-1.16	4.23	3.10	0.17	52.67	1.51
-1.12	3.45	1.56	0.13	39.82	1.00
-1.10	3.54	0.65	0.13	15.85	1.06
-1.06	3.87	0.15	0.09	3.10	1.26
-1.04	7.79	0.07	0.06	0.36	5.12
-1.02	9.7	0.04	0.04	0.13	7.94

La Tabla 4.1 muestra los valores obtenidos después del ajuste de los transitorios potenciostáticos, el coeficiente de difusión se mantiene pequeño en un orden de $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, el mejor ajuste para el transitorio potenciostáticos de -1.16 V se obtuvo un coeficiente de difusión de $1.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ valor similar al reportado por Tu Le et al [91] de $2.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, pero con una concentración de Co menor a la utilizada en esta investigación y sobre un sustrato de cobre, mientras que Li et al. [51] reportan un valor de $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 100°C , ambos autores utilizaron el mismo disolvente (1ChCl:2Urea). En el caso de la N_0 y A aumentan a medida que el potencial de electrodeposición se vuelve más negativo.

Los experimentos galvanostáticos a diferentes densidades de corriente, muestran el comportamiento esperado a corrientes moderadas demandadas de acuerdo con la nucleación y el crecimiento en 3D. Las curvas E-t muestran al inicio el típico pico de nucleación, el potencial cae a un valor de potencial en el que se forman suficientes núcleos y luego suavemente el potencial alcanza un valor casi estacionario (Fig. 4.10). La caída se produce a potenciales más negativos y el potencial mínimo (pico) aparece en tiempos de electrodeposición bajos a medida que aumenta la corriente requerida, evolucionando el potencial a valores más negativos. Aumentando la corriente requerida, el perfil de potencial registrado muestra diferentes características antes de la estabilización. La meseta aparece antes y se estabiliza a potenciales más negativos, ya que la corriente de reducción demandada es mayor. Experimentos similares en la solución en blanco reproducen la estabilización de la meseta tanto en el carbón vítreo como en el volumen de cobalto, lo que demuestra que la estabilidad del disolvente depende del sustrato. Se produce una reacción de disolvente, favorecida por la naturaleza del sustrato y favorecida por los potenciales negativos, una vez que se forma el electrodepósito de Co.

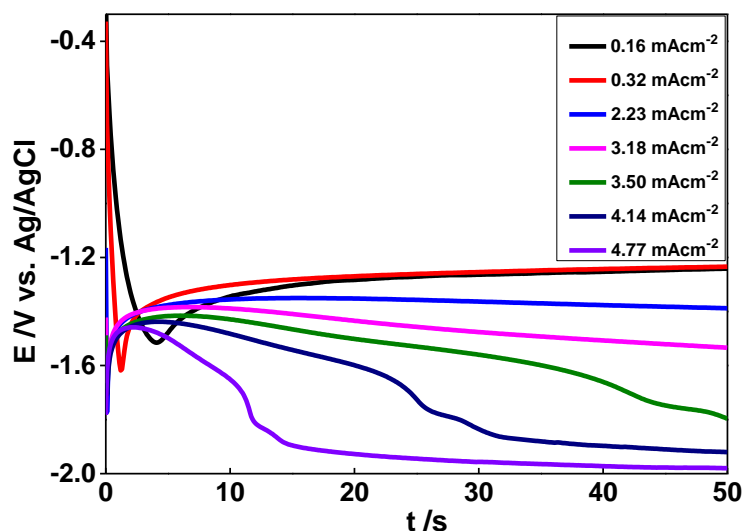


Figura 4.10. E-t transitorios en el sistema 0.1 M $CoCl_2$, en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de carbón vítreo a 70 °C.

A partir de estos resultados, se prepararon electrodepósitos sobre el sustrato de carbón vítreo para verificar el aspecto morfológico de los mismos según las condiciones de

electrodeposición. Los electrodepuestos se prepararon potenciostáticamente seleccionando el potencial aplicado de los resultados voltamperométricos.

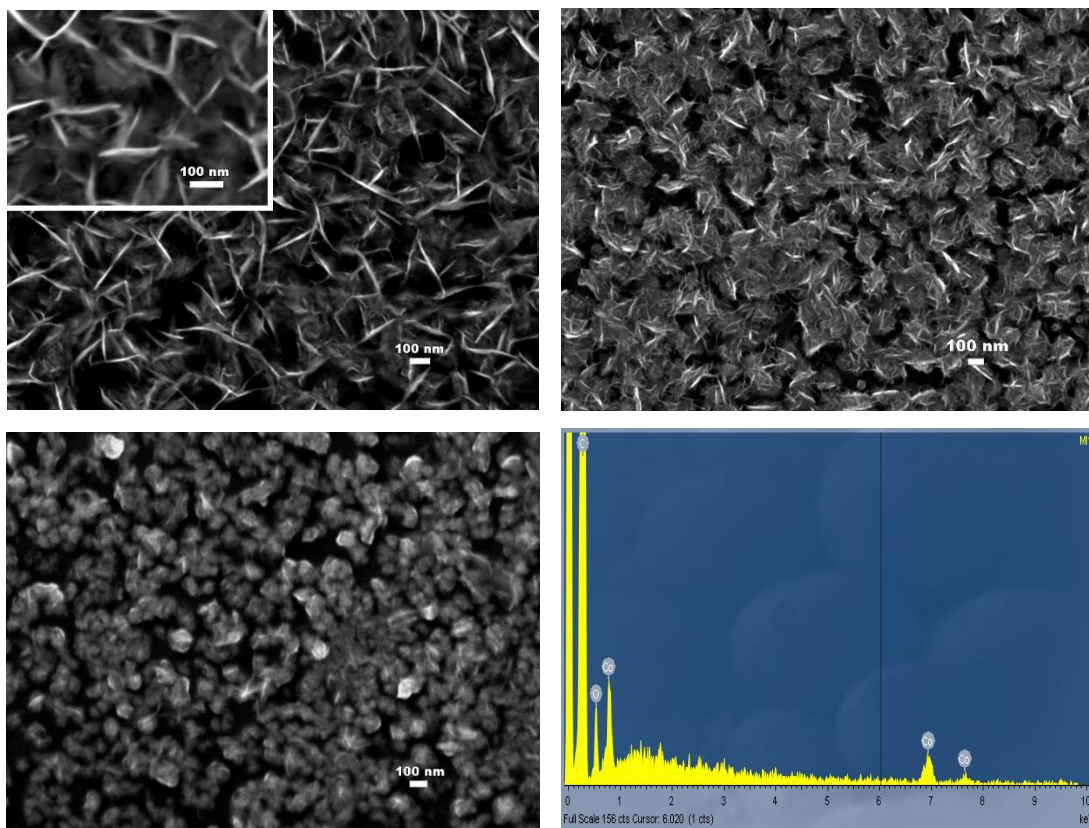


Figura 4.11. Imagen de MEB de electrodeposición de Co a partir de 0.1 M CoCl_2 en 1ChCl:2Urea a 70 °C en GC a A) -1.12, B) -1.15 y C) -1.3 V, D) análisis EDX de la superficie del electrodo.

Se muestran los electrodepuestos de Co preparados sobre carbón vítreo a tres potenciales diferentes y carga de deposición moderada. El electrodeposito obtenido a bajo sobrepotencial (Fig. 4.11, A) muestra electrodepuestos no continuos formados por granos separados entre sí, de los cuales se aprecian formaciones parecidas a los pétalos, (Fig. 4.11, B) a un potencial de electrodeposición de -1.15 V, el electrodeposito está formado por granos que no se fusionan y muestran una morfología similar a la rosa del desierto, granos de los cuales emergen espinas. Al aumentar el sobrepotencial aplicado, la morfología del electrodeposito obtenido (Fig. 4.11, C) es diferente ya no coexisten las rosas del desierto, más bien los granos se fusionan entre sí para dar paso a un depósito uniforme. En los dos primeros casos, los granos forman una estructura de red. Debido a la posible reacción de disolvente acoplada, se

prepararon depósitos a potenciales moderados en los que el proceso de inhibición no era evidente. La figura 4.11 D) muestra el espectro de dispersión de energía (EDX) que evidencia la presencia de Co sobre la superficie de carbón vítreo.

4.2.3 Electrodeposición de Co sobre una oblea de Au semilla.

El interés final de esta investigación, es la funcionalización metálica de diferentes sustratos con el fin de analizar la viabilidad como catalizadores, continuamos el estudio del proceso de electrodeposición utilizando como sustrato una oblea Au/Ti/Si.

Los resultados voltamperométricos son similares a los obtenidos en el carbón vítreo. La electrodeposición de Co inicia en -0.9 V y durante el barrido voltamperométrico se desarrolló un pico de reducción claro previo a la reducción masiva del disolvente (Figura 4.12). En la exploración positiva se desarrolla un pico de oxidación, los diferentes escaneos voltamperométricos muestran que el pico de oxidación se mueve a valores de potencial más positivos a medida que se amplía el límite de potencial catódico. A valores de potencial más negativos en el escaneo catódico, la carga de oxidación registrada bajo el pico C_1 disminuye y la iniciación de la corriente de oxidación masiva se retrasa a valores menos positivos.

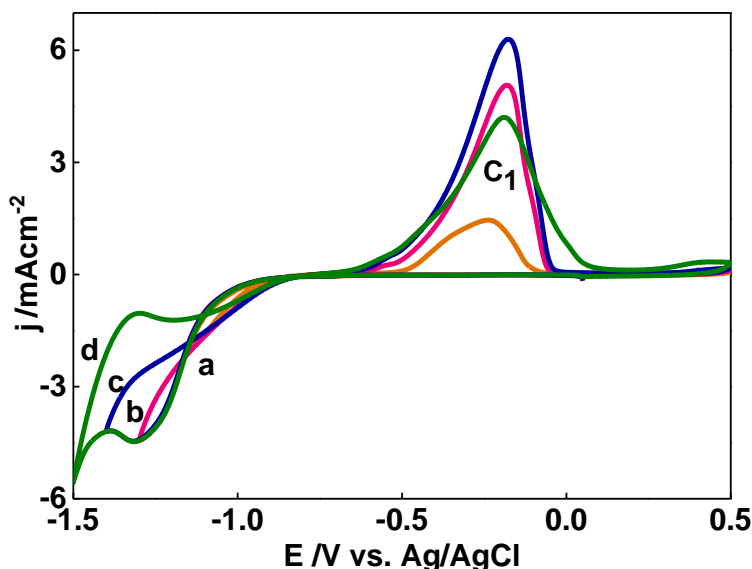


Figura 4.12. Voltamogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo Au bola en el DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C a los límites de potencial a) -1.15 a 0.5 V, b) -1.3 a 0.5 V, c) -1.4 a 0.5 V y d) -1.5 a 0.5 V.

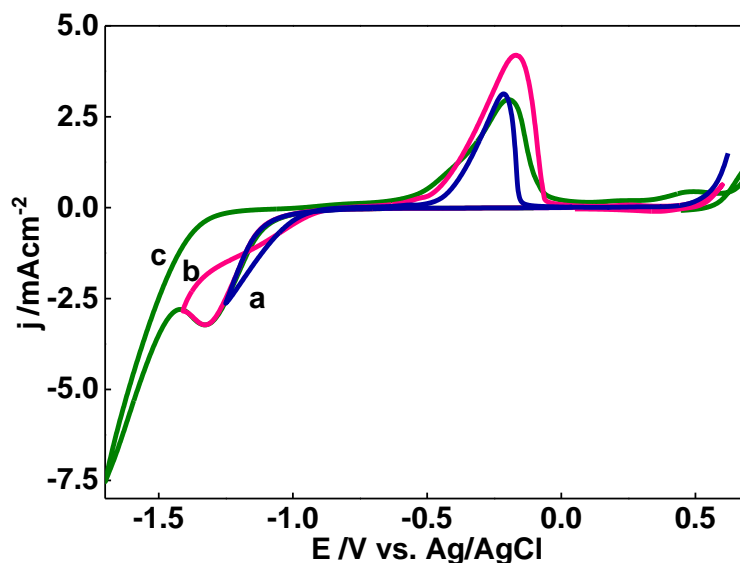


Figura 4.13. Voltamogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo Au/Ti/Si en el DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C a diferentes límites de potencial a) -1.25 a 0.62 V , b) -1.4 a 0.6 V y c) -1.5 a 0.7 V .

Estrechando el límite catódico, se observó un comportamiento incipiente sensible al disolvente, en la exploración voltamperométrica, una banda pequeña que tenía su contraparte en la exploración positiva (Fig. 4.14). Esta característica podría estar relacionada con el comportamiento de un electrodeposición antes del potencial de equilibrio, conocido como UPD (underpotential deposition), que generalmente se ha descrito en este medio cuando existe la posibilidad de formar complejos de cloruro. De la misma manera que ocurre con el uso de carbón vítreo como sustrato, la corriente de reducción masiva del DEP avanza en el Co funcionalizado en oro con respecto al sustrato de Co libre y los retardos de oxidación correspondientes.

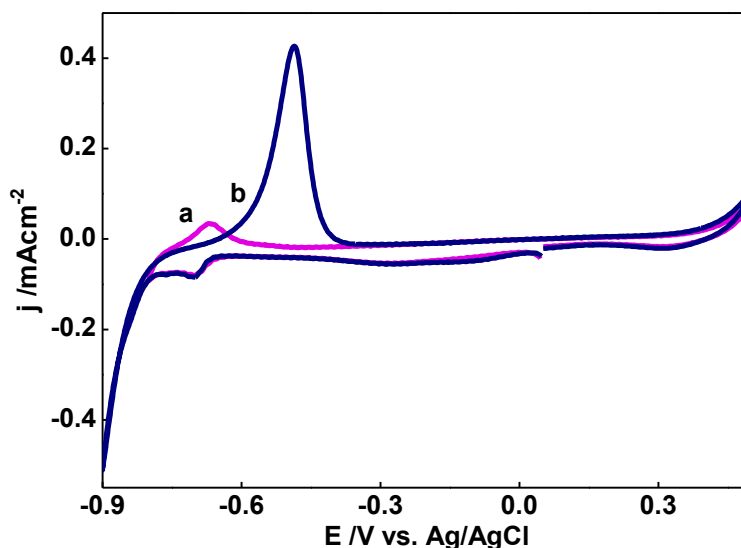


Figura 4.14. Voltamperogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo Au bola en el DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C a dos límites de potencial a) -0.8 a 0.5 V y b) -0.9 a 0.5 V .

Los valores de potencial y el comportamiento obtenido en Au/Ti/Si no dependían de la calidad del sustrato de oro utilizado. Se registró un comportamiento similar en ambos tipos de sustratos de oro (Figuras 4.12 y 4.13).

4.2.3.1 Transitorios potencioestáticos y ajustes teóricos.

Los experimentos potencioestáticos reflejan en los transitorios $j-t$ el efecto del proceso sensible, la corriente capacitiva es mayor que la observada en el carbón vítreo, se observa también un aumento de corriente transitoria potencioestática por la aplicación de los sobrepotenciales en cada transitorio, lo cual generó la formación de núcleos metálicos sobre la superficie del electrodo, hasta alcanzar un valor de densidad de corriente máximo, seguido por un descenso en la intensidad de corriente terminando el proceso de nucleación y dando paso al crecimiento de los núcleos ya formados, aunque las corrientes finales se superpusieron debido a que el proceso está controlado por transferencia de masa (Figura 4.15).

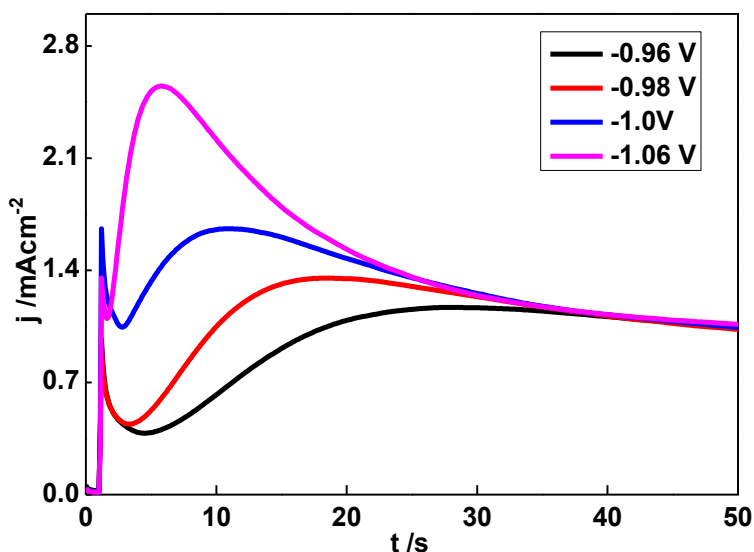


Figura 4.15. j-t transitorios en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de Au bola a 70 °C, desde los potenciales de -0.96 a 1.06 V.

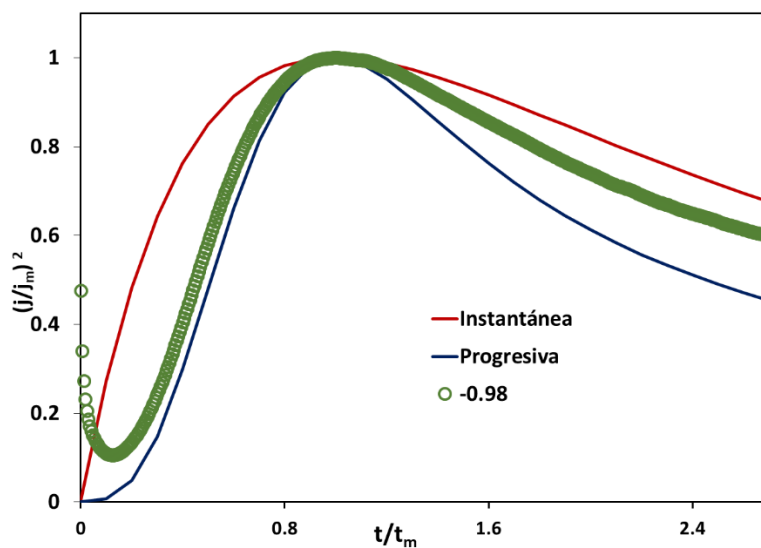


Figura 4.16. Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.98 V

La Figura 4.16 muestra la formación de un máximo de densidad de corriente con las coordenadas (t_m, j_m) , este procedimiento resulta fundamental para apreciar las características asociadas con los procesos de nucleación y crecimiento, instantáneos y progresivos contra un experimental realizado a -0.98 V, se observa claramente como t menor que t_m sigue de cerca el mecanismo de nucleación progresiva; sin embargo, para t mayor que t_m la densidad

de corriente aumenta ligeramente a medida que aumenta t/t_m , quedando en valores intermedios de los adimensionales, pero se observa también que antes del inicio de la nucleación en valores de t/t_m entre 0 y 0.1 existe una corriente que disminuye rápidamente, la cual de acuerdo con Palomar Pardavé, 2011 [92] presenta una fuerte influencia de la pseudocapacitancia, que puede asociarse con la presencia de una reacción electroquímica concomitante. Tomando en cuenta estas evidencias se decide analizar los transitorios potenciostáticos j - t (se utilizó el valor del área geométrica del sustrato) por medio del modelo propuesto por Mejía et al [3], descrito en el Capítulo 1, que implica la presencia de un proceso de nucleación y crecimiento 3D, además a este se le suma el proceso de transferencia de carga de doble capa que implica un tipo de equilibrio adsorción-desorción, y la reducción de protones, ecuación (39).

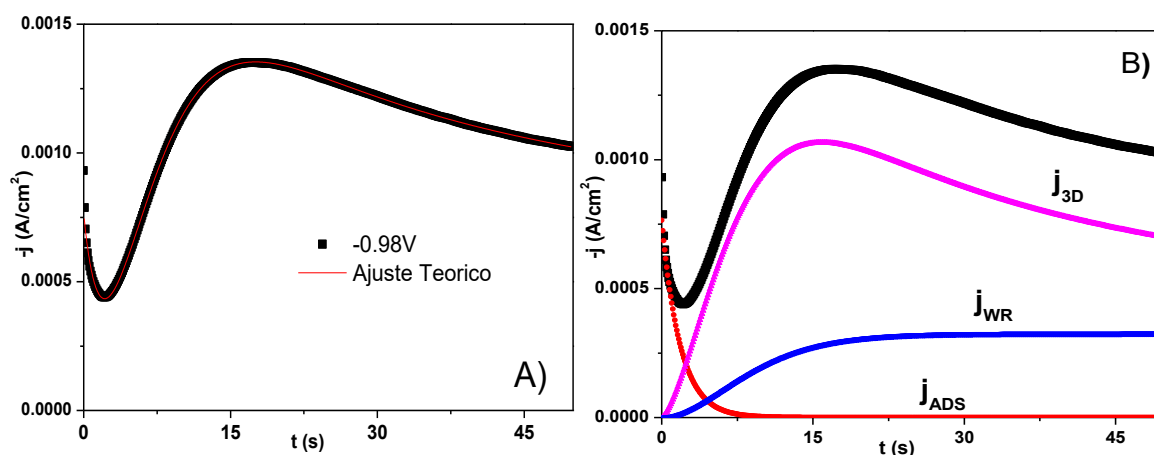


Figura 4.17. Curva experimental obtenida a -0.98 V y A) su ajuste teórico con la Ec. (39), B) se observan sus contribuciones de j_{3D} , j_{ADS} y j_{WR} obtenidas con las ecuaciones (33), (27) y (34), respectivamente.

Se realizó el ajuste a la familia de transitorios obtenida por la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Au/Ti/Si oblea a partir de un DEP, obteniendo D , N_0 , y A . La Figura 4.17 A) muestra una comparación de la curva experimental j - t obtenida por la electrodeposición de Co a -0.98 V y la mejor curva teórica después del ajuste realizado con la ecuación (39) a partir de los datos experimentales, se observa que el modelo teórico aplicado ajusta adecuadamente al comportamiento que presentan los datos experimentales, en B) se observa

claramente la contribución de las curvas teóricas correspondientes a la nucleación y crecimiento 3D del Co (j_{3D}), la pseudocapacitancia (j_{Ads}), y la reducción del agua residual (j_{RW}) obtenidas con las ecuaciones (33), (27) y (24), respectivamente.

Tabla 4.2. Parámetros y datos cinéticos obtenidos de los transitorios de corriente potencioestáticos experimentales utilizando la ecuación (39).

E/V	K_1/A	K_2/s^{-1}	$P_1/As^{1/2}cm^{-2}$	P_2/s^{-1}	P_4/Acm^{-2}	A/s^{-1}	N_0/cm^{-2}	D/cm^2s^{-1}
-0.96	7.293×10^{-4}	0.386	5.432×10^{-3}	0.14069	2.678×10^{-4}	0.07702	1448234.21	2.49×10^{-7}
-0.98	7.651×10^{-4}	0.544	4.930×10^{-3}	0.24279	3.255×10^{-4}	0.10505	3037462.69	2.048×10^{-7}
-1.00	1.511×10^{-3}	0.616	5.310×10^{-3}	0.23628	2.746×10^{-4}	0.50369	2548683.12	2.376×10^{-7}
-1.06	1.027×10^{-3}	0.109	4.121×10^{-3}	0.71032	4.479×10^{-4}	0.3773	11082561.2	1.643×10^{-7}

En la tabla 4.2, se muestran los valores obtenidos después del ajuste de los transitorios potencioestáticos, el coeficiente de difusión se mantiene en un orden de $10^{-7} cm^2s^{-1}$, del mejor ajuste para el transitorio potencioestático de -0.98 V, se obtuvo un coeficiente de difusión de $2.051 \times 10^{-7} cm^2s^{-1}$, valor cercano y del mismo orden de magnitud que el obtenido para un sustrato de carbón vítreo, el cual fue de $1.51 \times 10^{-7} cm^2s^{-1}$. En el caso de la N_0 , y A aumentan a medida que el potencial de deposición se vuelve más negativo. P_4 (Acm^{-2}) la presencia de la reducción del agua en la superficie del electrodepósito de Co aumenta con potenciales más negativos.

Las corrientes galvanostáticas confirman los procesos previos al mecanismo de nucleación y crecimiento, cuando la corriente aplicada es baja, procesos que podrían corresponder al proceso de solvente sensible en Au y UPD. Al incrementar la corriente, aparecen los picos de corriente (curva azul marino de la Fig.4.18) y el potencial va hacia valores más negativos a medida que la corriente demandada es mayor.

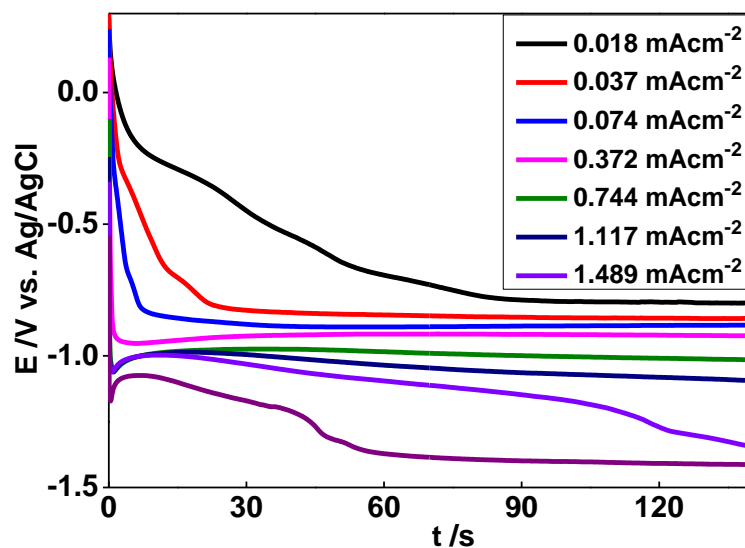


Figura 4.18. E-t transitorios en el sistema 0.1 M CoCl₂, en el DES de cloruro de colina y urea en un electrodo de Au bola a 70 °C.

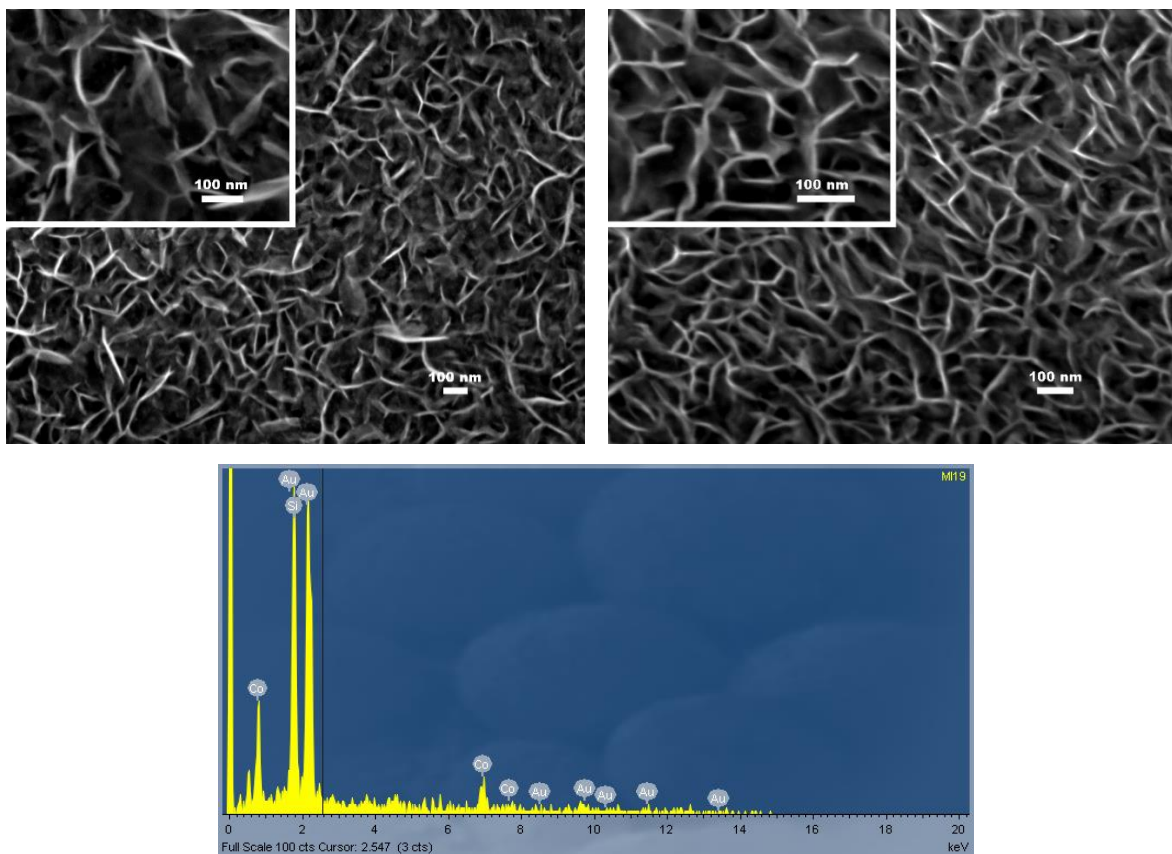


Figura 4.19. Imagen de MEB de electrodeposición de Co a partir de 0.1 M CoCl₂ en 1ChCl:2Urea a 70 °C en Au/Ti/Si a A) -0.90V, B) -0.92V y C) análisis EDS de la superficie del electrodo.

Los electrodepuestos caracterizados por MEB, preparadas a potenciales de electrodeposición bajos, muestran una morfología Figura 4.19 A) -0.90 y B) -0.92 V estos consisten en plaquetas delgadas con bordes filosos, que tienden a estar orientadas verticalmente y distribuidas al azar, dando la apariencia de un entrelazado. Los electrodepuestos preparados que aumentan el sobrepotencial no muestran cambios morfológicos relevantes, el aspecto entrelazado se mantiene pero se observan crestas menos pronunciadas y más gruesas. La figura 4.19 C) muestra el EDX que evidencia la presencia de Co sobre la superficie de carbón vítreo.

Para establecer la estructura de Co que corresponde a los electrodepuestos preparados, se realizaron DRX. Los electrodepuestos se prepararon en obleas de Au/Ti/Si en dos potenciales diferentes, los valores potenciales correspondientes al inicio de la electrodeposición en la exploración voltamperométrica -900 mV y a un potencial más negativos que el potencial máximo de reducción. Para extraer la información sobre el electrodeósito de Co, se analizó previamente la respuesta de DRX al sustrato. Para los electrodepuestos preparados a los bajos sobrepotenciales en Si/Ti/Au, DRX revela la formación de un electrodeósito metálico de Co hexagonal, que muestra una orientación preferencial (111), probablemente inducida por la orientación del sustrato de silicio. El análisis de DRX del electrodeósito preparado a un potencial más negativos que el potencial del pico de reducción de Co de acuerdo con la voltamperometría cíclica (Fig. 4.13), revela la presencia de Co(OH)_2 . Los picos del difractograma muestran fase pura e hidróxidos, los cuales se concuerdan con los datos de referencia del International Centre for Diffraction Data (ICDD) de las fases puras (Au: ICDD:04-007-8000; Co: ICDD:04-007-8519) y del hidróxido también combinan con los datos de referencia del Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) (Co(OH)_2 : ICSD:26763, ICDD:04-014-7502).

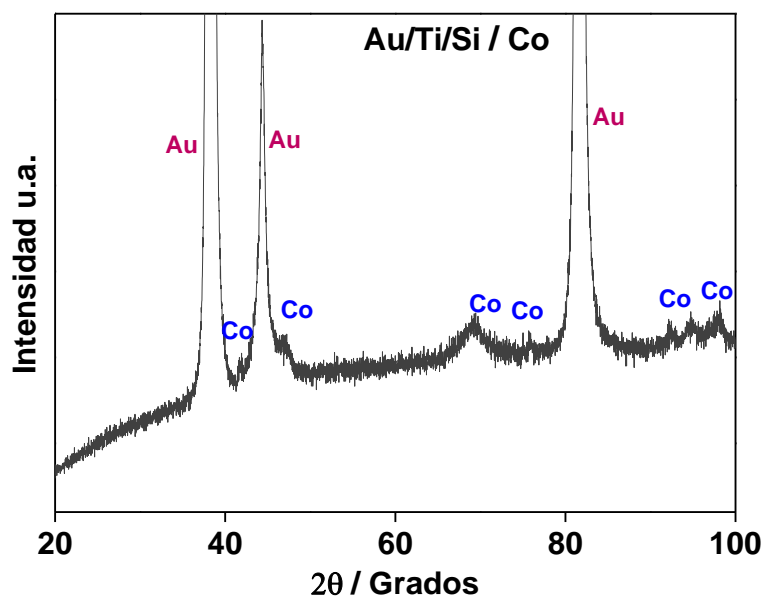


Figura 4.20. Patrón de difracción de DRX de la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Au/Ti/Si, a partir de un DEP con una concentración de 0.1 M CoCl_2 a 70 °C con un potencial aplicado de -0.90 V durante 2 horas.

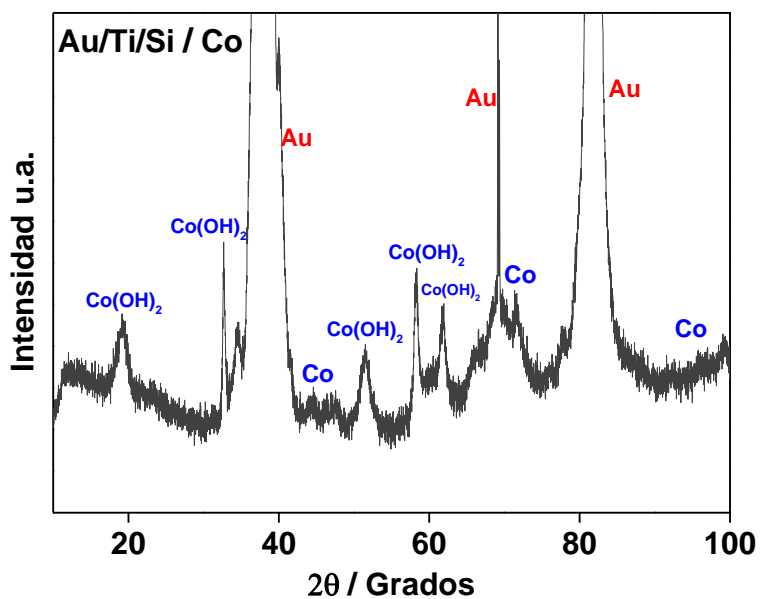


Figura 4.21. Patrón de difracción de DRX de la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Au/Ti/Si, a partir de un DEP con una concentración de 0.1 M CoCl_2 a 70 °C con un potencial aplicado de -1.37 V durante 2 horas.

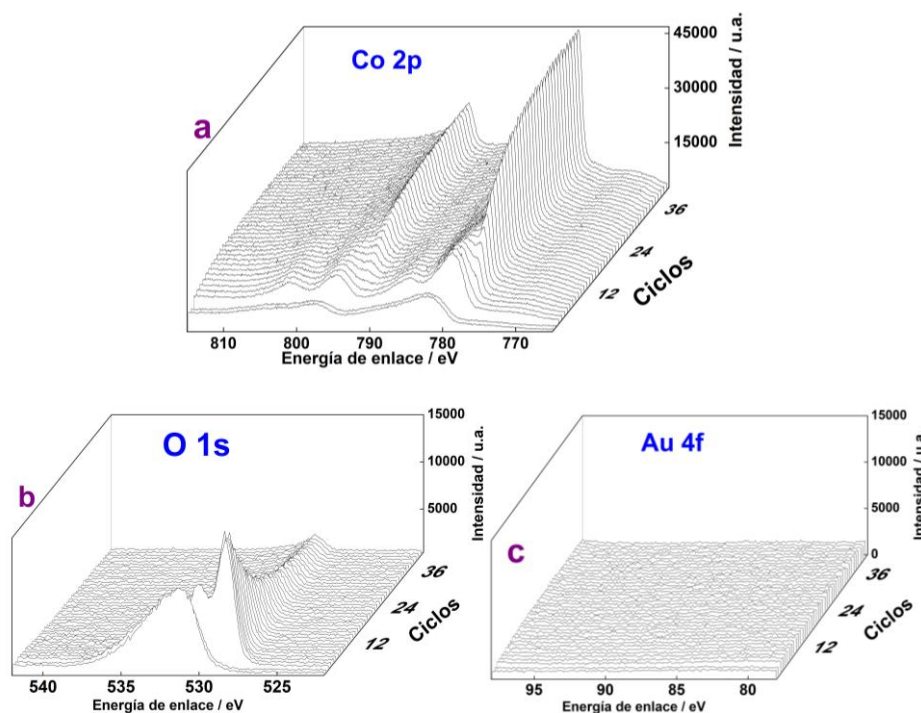


Figura 4.22. Datos XPS de la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Au/Ti/Si en DEP con una concentración de 0.1 M CoCl_2 a 70 °C aplicando un potencial de -0.90 V durante 2 horas, a) Co 2p, b) O 1s y c) Au 4f.

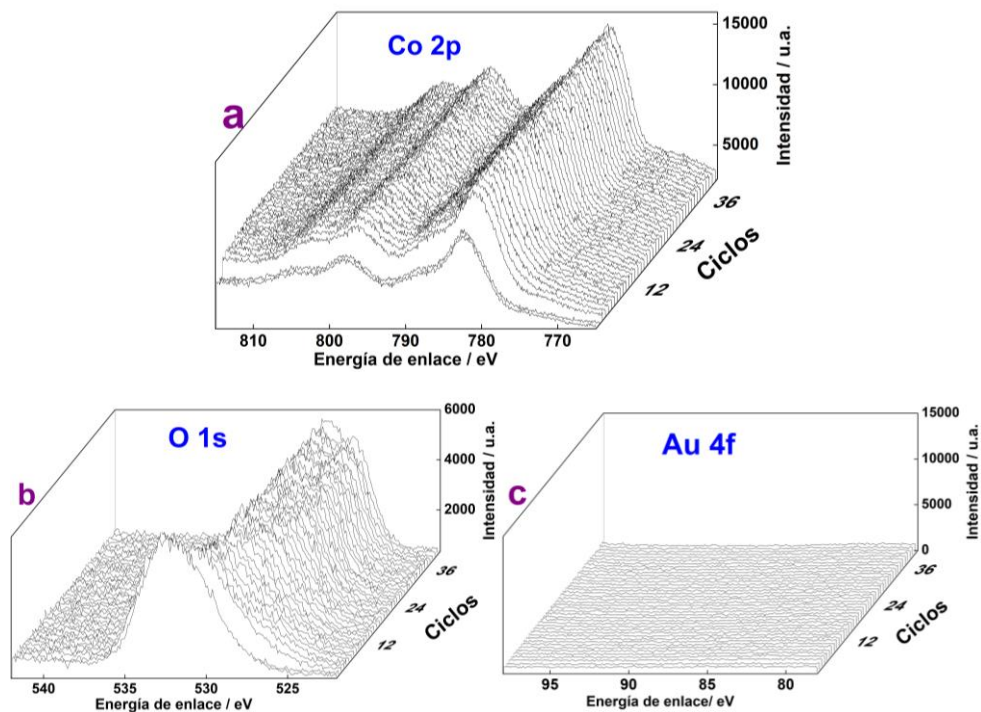


Figura 4.23 Datos XPS de la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Au/Ti/Si en DEP con una concentración de 0.1 M CoCl_2 a 70 °C aplicando un potencial de -1.37 V durante 2 horas, con una carga de 4.3 C, 11.1 Ccm^{-2} a) Co 2p, b) O 1s y c) Au 4f.

Los electrodepuestos preparados sobre Au a dos diferentes condiciones, fueron caracterizados por XPS, el estado de oxidación de los principales elementos de Co/Au, para el electrodeposito realizado a -0.9 V en la Fig. 4.22 a) Co 2p, los datos espectrales de Co con energías de enlace de 778.3 y 793.3 eV correspondiente a los estados de Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2}, indican la pureza del electrodeposito de Co metálico, en el inciso b) se observa la presencia de O debido a la oxidación superficialmente del electrodeposito metálico de Co, pero después del ciclo numero 10 la intensidad de la energía de enlace disminuye drásticamente y en c) se observa la presencia de Au 4f debida al sustrato metálico de Au/Ti/Si manteniéndose constante sin señal representativa alguna, a diferencia de la Figura 3.23 a) la intensidad de la energía de enlace del Co metálico disminuye lo cual puede deberse a la presencia de oxígeno que no es superficial por encontrarse en todo el electrodeposito de Co después de 40 ciclos (Fig. 4.22, b).

Tabla 4.3. Reacciones asociadas al mecanismo E_{3D}E_{WR}C propuesto, involucrado durante la electrodeposición potenciostática de nanopartículas de Co en un electrodo de Au/Ti/Si a partir del DES 1ChCl:2Urea.

Etapa	Reacción	Ecuación
E_{3D}	$(n_c + 1)\text{Co}_{\text{DES}(x=0)}^{2+} + (n_c + 1)2e^-_{(\text{electrodo})} \xrightarrow{\leftarrow} \text{nucleación} \text{Co}_{(n_c+1)}$	53
E_{WR}	$2\text{H}_2\text{O}_{\text{DES}(x=0)} + 2e^-_{(\text{Co})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$	54
C	$\text{Co}_{\text{DES}(x=0)}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_{2(\text{solido})}$	55

A partir de los ajustes teóricos con la ecuación (9) y los resultados obtenidos por DRX y XPS se confirma la presencia de una delgada capa de CoO a potenciales negativos bajos y Co(OH)₂ a potenciales mayores al potencial de reducción máximo debido a la presencia de reducción de agua a hidrógeno e hidroxilo ($2\text{H}_2\text{O} + 2e^-_{(\text{Co})} = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{DES})}$), precipitación de Co(OH)_{2(s)}. La Tabla 4.3 muestra las reacciones involucradas durante la síntesis electroquímica de Co a partir del DES a través de un mecanismo E_{3D}E_{WR}C [93]. Esto puede ser explicado por el agua residual, presente en el DES, se reduce a H₂ y OH⁻ (Ec. 54), esta reducción es catalizada por el Co electrodepositado. Los aniones de hidróxido formados en la superficie del electrodo pueden reaccionar con Co²⁺ del solvente y precipitar como hidróxido de Co en la superficie del electrodo (Ec. 55) [94].

4.2.4 Electrodeposición de cobalto sobre un sustrato de platino policristalino bola.

Se observaron algunas diferencias con respecto a los resultados previos sobre el platino P. Guillamat et al [90], sustrato sobre el cual su intervalo de potencial de reducción electroquímica corta hace que la electrodeposición de Co, se inicie cerca de los procesos de reducción previos observados en la solución en blanco, como se muestra en la Figura 4.24.

Al realizar el escaneo hacia valores de potencial menos negativos, no aparece el ciclo de nucleación, aunque se produce un proceso de electrodeposición, verificado por la aparición del pico de oxidación de Co en el escaneo positivo, el cual crece a medida que se alarga el barrido hacia valores catódicos más negativos.

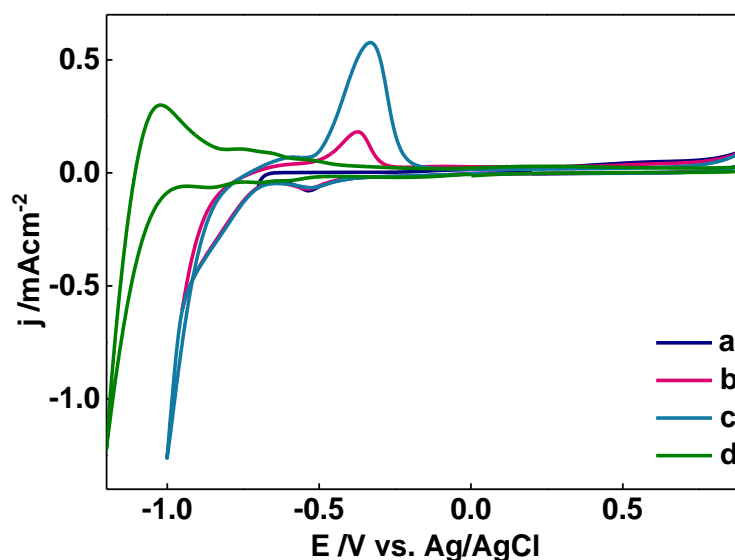


Figura 4.24. Voltamperograma cíclico a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de Pt bola en una DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C , a los límites de potencial a) -0.7 a 1.0 V , b) -0.95 a 1.0 V , c) -1.0 a 1.0 V y d) blanco de la solución.

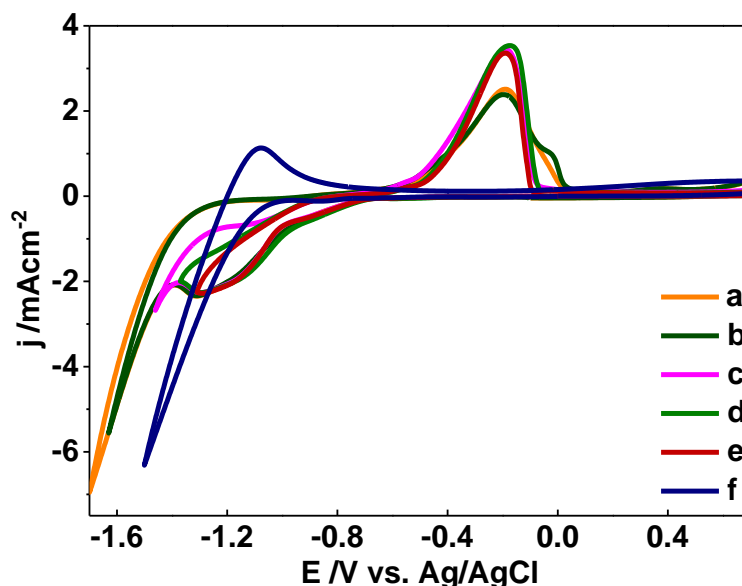


Figura 4.25. Voltamperogramas cíclicos a 50 mVs^{-1} usando un electrodo de trabajo Pt bola en el DEP con 0.1 M CoCl_2 a 70°C a los límites de potencial a) -1.31 a 1.0 V , b) -1.37 a 1.0 V , c) -1.46 a 1.0 V , d) -1.63 a 1.0 V , e) -1.7 a 1.0 V y f) blanco de la solución.

Por otro lado, al extender el límite catódico, se desarrolló un pico de reducción claro y el comienzo de la aparición de la reducción masiva de disolvente a potenciales más negativos que los del Pt en el DEP libre de Co. Está hecho en evidencia de que el Pt decorado con Co posee un efecto catalítico menor frente a la reducción del solvente con el Pt. Como ocurre en los otros sustratos analizados, la coexistencia de la electrodeposición de Co y la reducción masiva de disolvente conduce a una clara inhibición de la oxidación del electrodepósito. Al alcanzar los límites voltamperométricos más negativos que los del pico actual, se registra una disminución gradual de la carga de oxidación, extremadamente importante en los límites que se solapan con la reducción masiva del disolvente.

4.2.4.1 Transitorios potencioestáticos y ajuste teórico.

Los experimentos potencioestáticos y galvanostáticos en Pt confirman que en este solvente la electrodeposición de Co se superpone con algún proceso relacionado con la presencia de DEP. En los transitorios potencioestáticos a tiempos bajos, se registra una corriente mayor que la capacitiva (pseudocapacitancia), corriente que coexiste con la electrodeposición de Co correspondiente, menos evidente a medida que el potencial aplicado se vuelve más negativo,

(ver la Figura 4.26). Los transitorios potenciostáticos registrados muestran después de la corriente capacitiva un aumento hasta el típico máximo de nucleación y una disminución de la corriente suave dando paso al crecimiento de los núcleos ya formados, que en este sustrato no se superpone, eso podría ser una prueba de que se produce un proceso adicional.

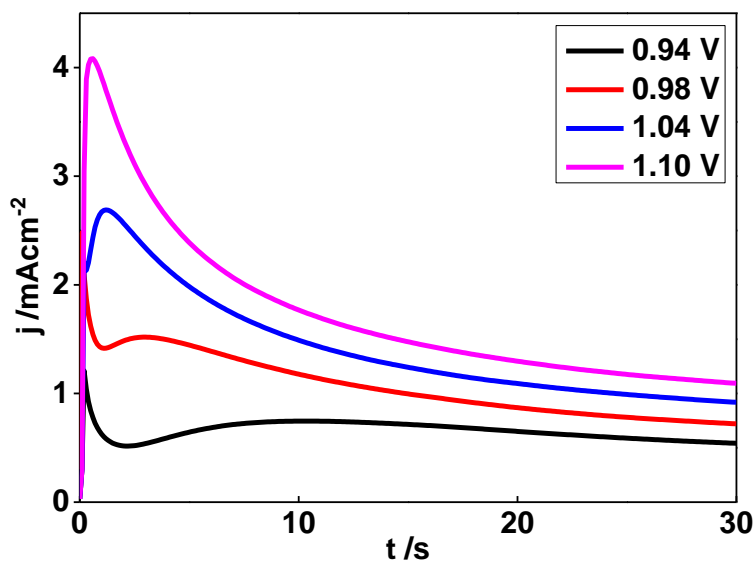


Figura 4.26. j-t transitorios en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de Pt bola a 70 °C, desde los potenciales de -0.94 a -1.10 V.

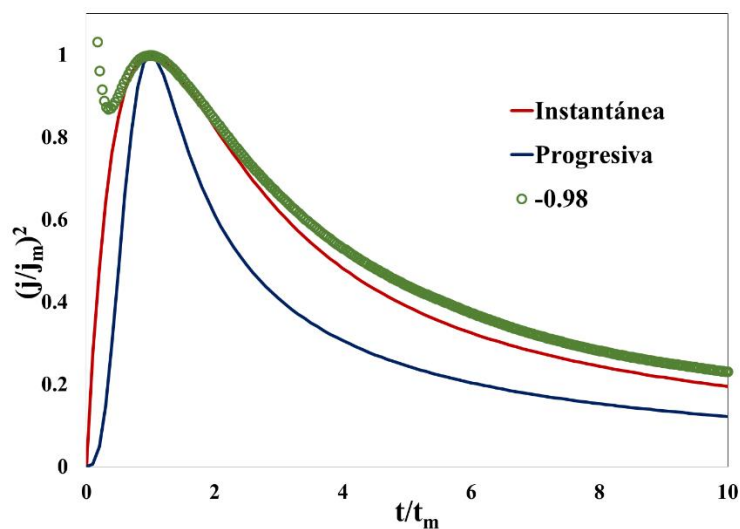


Figura 4.27 Análisis de los adimensionales de los transitorios de densidad de corriente experimental registrados a -0.98 V.

La Figura 4.27 muestra la formación de un máximo de densidad de corriente con las coordenadas (t_m, j_m) , este procedimiento resulta fundamental para apreciar las características asociadas con los procesos de nucleación y crecimiento, instantáneos y progresivos contra un experimental realizado a -0.98 V, se observa claramente como t menor que t_m sigue de cerca el mecanismo de nucleación instantáneo; sin embargo, para t mayor que t_m la densidad de corriente aumenta ligeramente a medida que aumenta t/t_m , quedando en valores superiores a los adimensionales, pero se observa también que antes del inicio de la nucleación en valores de t/t_m entre 0 y 0.4 existe una corriente que disminuye rápidamente, la cual de acuerdo con Palomar Pardavé, 2011 [92] presenta una fuerte influencia de la pseudocapacitancia, que puede asociarse con la presencia de una reacción electroquímica concomitante como la reducción de protones. Tomando en cuenta estas evidencias se decide analizar los transitorios potenciostáticos (se utilizó el valor del área geométrica del sustrato) por medio del modelo propuesto por Mejía et al [3], descrito en el Capítulo 1, que implica la presencia de un proceso de nucleación y crecimiento 3D. Además, a este se le suma el proceso de transferencia de carga de doble capa que implica un tipo de equilibrio adsorción-desorción, y la reducción de protones, ecuación (39).

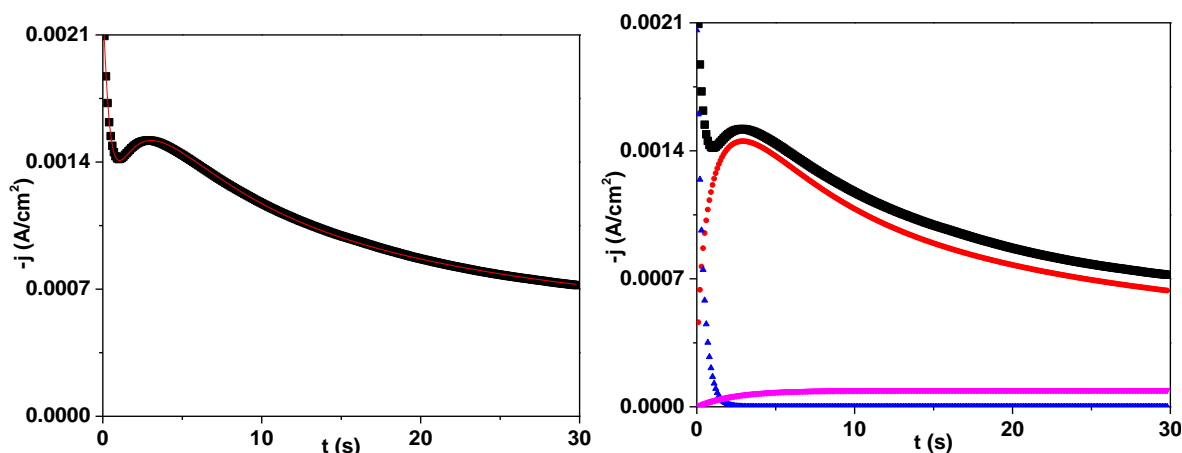


Figura 4.28. Curva experimental obtenida a -0.98 V y A) su ajuste teórico con la Ec. 39, B) se observan sus contribuciones de j_{3D} , j_{ADS} y j_{WR} obtenidas con las ecuaciones (33), (27) y (34), respectivamente.

Se realizó el ajuste a la familia de transitorios obtenida por la electrodeposición de Co sobre un sustrato de Pt policristalino a partir de un DEP, obteniendo el valor del D, N_0 , y A. La Figura 4.28 A) muestra una comparación de la curva experimental j-t obtenida por la electrodeposición de Co a -0.98 V y la mejor curva teórica después del ajuste realizado con la ecuación (39) a partir de los datos experimentales, se puede observar que el modelo teórico aplicado ajusta adecuadamente al comportamiento que presentan los datos experimentales, en B) se observa claramente la contribución de las curvas teóricas correspondientes a la nucleación y crecimiento 3D del Co (j_{3D}), la pseudocapacitancia (j_{ADS}), y la reducción del agua residual (j_{RW}) obtenidas con las ecuaciones (33), (27) y (24), respectivamente.

El D del mejor ajuste para el transitorio potenciostático de -0.98 V, se obtuvo un D de $1.016 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ valor cercano y del mismo orden de magnitud que los obtenidos para el sustrato de Au/Ti/Si, $2.048 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y para el carbón vítreo $1.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La N_0 es $1.09 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ en la superficie del electrodo, y A es $5.88 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$

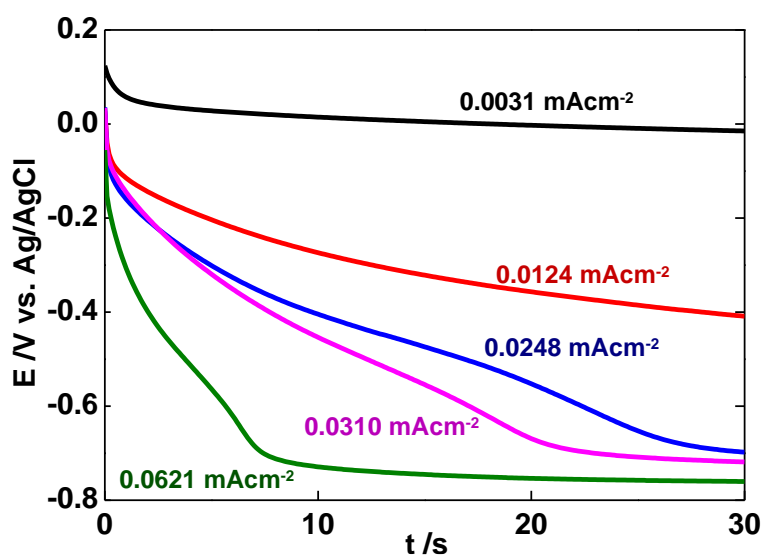


Figura 4.29. E-t transitorios registrados en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de platino a 70 °C.

Las curvas E-t registradas (Fig. 4.29), cuando la corriente demandada era baja muestran perfiles no compatibles con el proceso de nucleación. La característica de nucleación, pico de nucleación, aparece a partir de cierta corriente aplicada (Fig. 4.29, línea rosa), siendo a

partir de estos valores que el comportamiento observado es el esperado para un proceso de nucleación y crecimiento, controlado por transferencia de masa (Fig. 4.29).

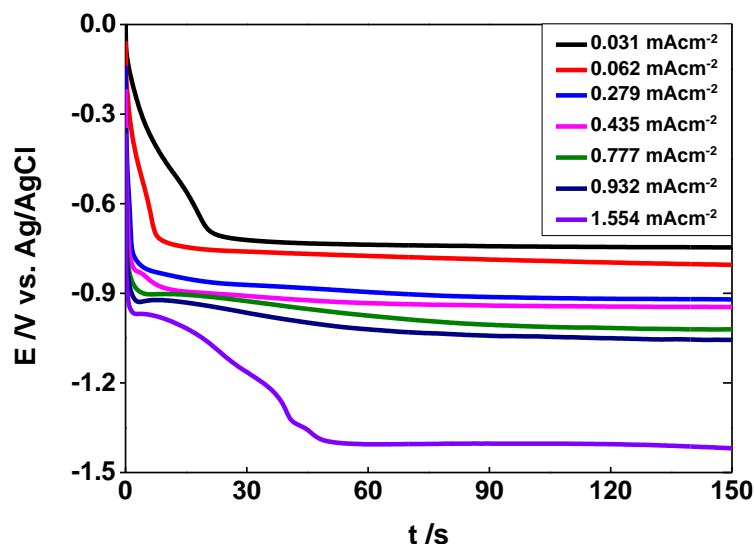


Figura 4.30. E-t transitorios registrados en el sistema 0.1 M CoCl_2 , en el DEP de cloruro de colina y urea en un electrodo de platino a 70 °C.

A partir de los resultados de este estudio, se prepararon algunos electrodepuestos en los diferentes sustratos para verificar el aspecto morfológico de los mismos según las condiciones de electrodeposición. Los electrodepuestos se prepararon potenciostáticamente seleccionando el potencial aplicado de los resultados voltamperométricos.

La Figura 4.31 muestra los electrodepuestos de Co preparados en Pt a dos potenciales diferentes y carga de deposición moderada. (Figura 4.31, A). El electrodeósito obtenido a bajo sobrepotencial muestra electrodepuestos no continuos, formados por laminillas delgadas entrecruzadas entre si y muestran una morfología similar a la obtenida en el sustrato de Au, ya que corresponde a los depósitos de Co le dan un aspecto en 3D. Al aumentar el sobrepotencial aplicado, el electrodeósito obtenido (Figura 4.31, C) muestra una morfología plana y entretrejida por bordes redondeados, similar a un recubrimiento. En ambos casos, los granos forman una estructura de red. Probablemente, esta suavidad en la morfología podría estar relacionada con la coexistencia de procesos relacionados con la presencia de DEP, coexistencia que no se realiza utilizando Au como sustrato.

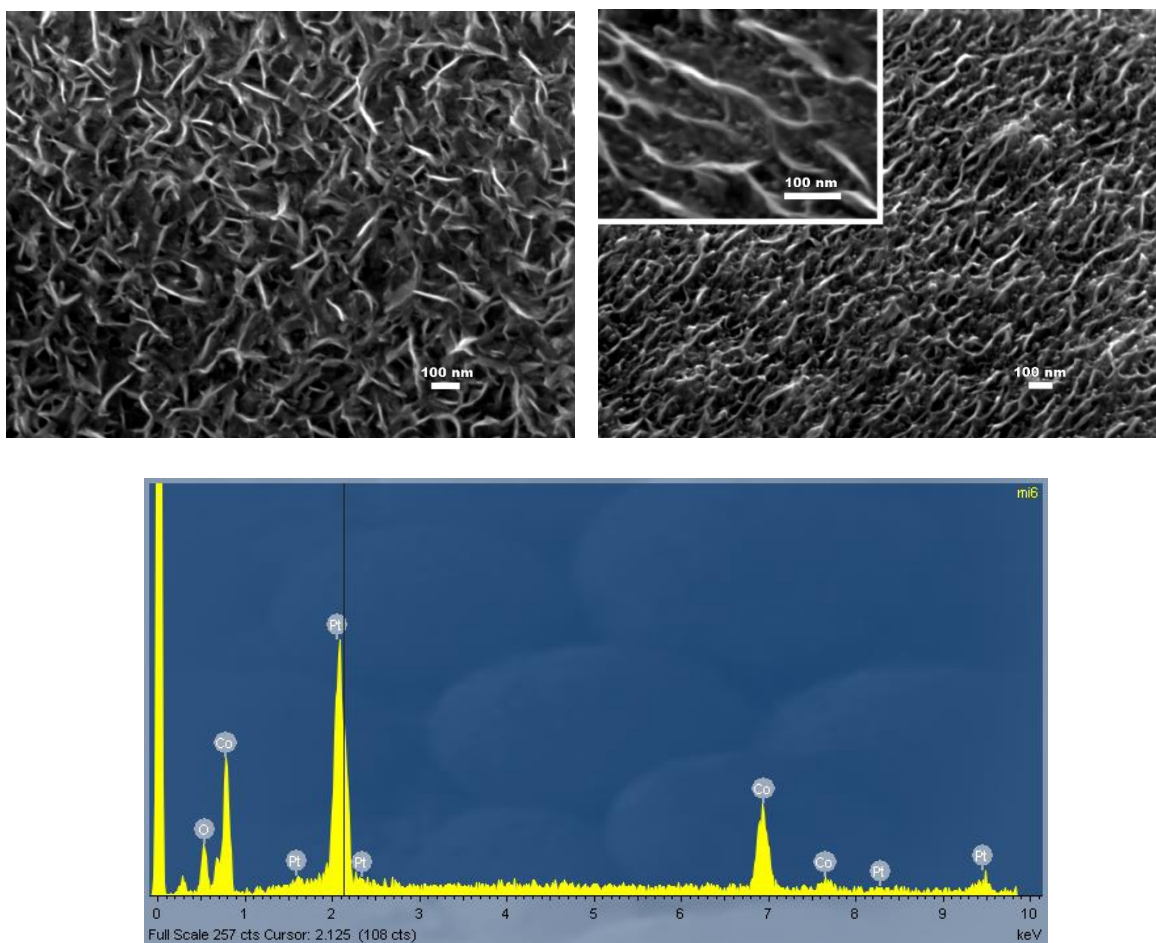


Figura 4.31. Imagen de MEB de electrodeposición de Co a partir de 0.1 M CoCl_2 en 1ChCl:2Urea a 70 °C en Pt (policristalino) a A) -0.94, B) -0.98 V y C) análisis EDX de la superficie del electrodo.

4.3 Conclusiones.

Las imágenes de MEB exhiben un cambio en la morfología de los electrodepósitos de acuerdo al sustrato utilizado.

Se electrodeposito Co metálico hexagonal sobre Au/Ti/Si a partir de un DEP (1ChCl: 2Urea) a potenciales en el inicio de la reducción, el análisis por MEB muestra una morfología de plaquetas delgadas, orientadas verticalmente y distribuidas al azar, dando la apariencia de un entrelazado con apariencia en 3D. Los estudios voltamperométricos realizados con el DEP libre de CoCl_2 , exhiben que el sustrato de carbón vítreo tiene un amplio intervalo de potencial

en el que se mantiene inerte, en cambio para los sustratos metálicos la reducción del medio sucede a potenciales menos negativos.

El análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente se determinó que el proceso de nucleación del Co es del tipo tridimensional controlado por difusión y es progresivo. El ajuste de los transitorios por medio de los modelos de nucleación, muestran una contribución atribuida a la reducción del agua residual sobre la superficie del electrodepósito de Co, lo cual es confirmado por XPS y XRD con la presencia de Co(OH)_2 a potenciales mayores al potencial de reducción máximo.

Perspectivas a futuro.

- Determinar el efecto de realizar el proceso de lixiviación a tiempos mayores a veinticuatro horas y temperaturas menores de 90 °C.
- Realizar el estudio de recuperación de metales con otros DEP, como el cloruro de acetilcolina, utilizando otro tipo de baterías, que contengan otros metales.
- La caracterización necesaria para determinar el contenido tanto del lixiviado, así como del electrodepósito metálico con respecto a los elementos de tierras raras como La y Ce.
- La recuperación masiva del Ni y también del Co usando una fuente de poder, con corriente o potencial constante.
- La funcionalización de los electrodepósitos obtenidos a partir de la batería Ni-MH.
- Efectuar la funcionalización del depósito de Co sobre Au/Ti/Si.
- Publicar los resultados en un en una revista perteneciente al Science Citation Index.
- Presentar los resultados en algún congreso nacional y/o internacional.

Bibliografía

- [1] O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás y B. R. Scharifker, «Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases,» *J Solid State Electrochem*, vol. 17, p. 345–351, 2013.
- [2] M. Palomar-Pardavé, E. M. Arce y M. A. Romero-Romo, «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers reduction of protons during cobalt electrodeposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, p. 4736–4745, 2005.
- [3] I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Romero-Romo, E. M. Arce-Estrada, I. Campos-Silva, M. T. Ramírez-Silva y M. Palomar-Pardavé, «Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, nº 9, pp. D393-D401, 2018.
- [4] C. L. Mantell, Ingeniería electroquímica: información exhaustiva de la teoría y práctica de los procesos electroquímicos industriales de sus aplicaciones y productos, Barcelona, España: Reverte, 1980.
- [5] Y. Bohua, L. Yunping, N. Yan y M. Hua, «High temperature oxidation behavior of a novel cobalt-nickel-base superalloy,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 765, pp. 1148-1157, 2018.
- [6] J. Castro Díaz y M. L. Díaz Arias, «La contaminación por pilas y baterías en México,» Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México, 2007.
- [7] A.S.M.I.H. Committee y Davis, J.R., «Nickel, Cobalt, and Their Alloys,» *ASM specialty handbook, ASM International*, 2000.
- [8] I. M. Vélez Moreno, Materiales Industriales, teoría y aplicaciones, Medellín, Colombia: ITM, 2008, pp. 161-162.
- [9] T. M. Pollock y S. Tin, «Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties,» *Journal of propulsion and power*, vol. 22, nº 2, pp. 361-374, 2006.
- [10] E. Akca y A. Gursel, «A Review on Superalloys and IN718 Nickel-Based INCONEL Superalloy,» *Periodicals of engineering and natural sciences*, vol. 3, nº 1, pp. 15-27, 2015.
- [11] C. di Yorio, E. Betancourt, R. Vivas y J. Rus, «Estudio de la extracción de Ni, Co y Fe en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas,» *REVISTA DE METALURGIA*, vol. 42, nº 1, pp. 41-48, 2006.

- [12] Instituto Nacional de Estadística y Geografía, La minería en México, Estados Unidos Mexicanos: INEGI, 2010.
- [13] M. McRae, «NICKEL,» *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, pp. 51-51.17, 2015.
- [14] Y. Shen, D. Noréus y S. Stina , «Increasing NiMH battery cycle life with oxygen,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. In press, pp. 1-6, 2018.
- [15] J. Castro y M. L. Díaz, «La contaminación por pilas y baterías en México,» *Gaceta Ecológica*, vol. 72, pp. 53-74, 2004.
- [16] E. H. Tanabe, D. F. Schlemmer, M. L. Aguiar, G. L. Dotto y D. A. Bertuol, «Recovery of valuable materials from spent NiMH batteries using spouted bed elutriation,» *Journal of Environmental Management*, vol. 171, pp. 177-183, 2016.
- [17] D. Assumpção Bertuol, A. Moura Bernardes y J. A. Soares Tenório, «Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing,» *Journal of Power Sources*, vol. 160, nº 2, pp. 1465-1470, 2006.
- [18] L. E. Oliveira, C. Rodrigues y M. Borges Mansur, Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries, vol. 195, Brazil: Journal of Power Sources, 2010.
- [19] T. Kuzuya, S. Hirai y V. V. Sokolov, Recovery of valuable metals from a spent nickel–metal hydride battery: Selective chlorination roasting of an anodic active material with CCl₄ gas, vol. 118, Russia: Separation and Purification Technology, 2013.
- [20] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie y S. U. Obi, Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride, vol. 51, Leicester, U.K.: J. Chem. Eng. Data, 2006.
- [21] Z. Shengqiang, H. Xiuyang y D. Wang , «Review on Comprehensive Recovery of Valuable Metals from Spent Electrode Materials of Nickel-Hydrogen Batteries,» *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 44, nº 1, pp. 73-78, 2015.
- [22] S. Lun Lin, K. Lin Huang, I. Chig Wang, I. Cheng Chou, Y. Ming Kuo, C. Hsien Hunge y C. Lin, Characterization of spent nickel–metal hydride batteries and a preliminary economic evaluation of the recovery processes, vol. 66, China: Journal of the Air & Waste Management Association, 2016.
- [23] V. J. Gutiérrez Avedoy y I. F. Ramírez Hernández, «Diagnóstico básico para la gestión Integral de los residuos,» Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México, 2012.
- [24] V. J. Gutierrez Avedoy, I. F. Ramírez Hernández, G. Encarnación Aguilar y A. Medina Arévalo, Diagnostico basico para la gestion integral de los residuos., Ciudad de México: INEEC, SEMARNAT, 2012.

- [25] D. C. R. Espinosa y M. B. Mansur, *Recycling batteries*, vol. 30, Brazil: Woodhead, 2012.
- [26] P. Meshram, B. Pandey y T. Mankhand, *Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni-metal hydride batteries*, vol. 51, India: Waste Management, 2016.
- [27] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana y M. Montereali, *Rare earths recovery from NiMH spent batteries*, vol. 66, Rome, Italy: Hydrometallurgy, 2002.
- [28] X. Yanga, J. Zhang y X. Fanga, *Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries*, vol. 279, China: Journal of Hazardous Materials, 2014.
- [29] M. Rabah, F. Farghaly y M. Abd-El Motaleb, *Recovery of nickel, cobalt and some salts from spent Ni-MH batteries*, vol. 28, Cairo, Egypt: Waste Management, 2008.
- [30] G. Belardi, R. Lavecchia, F. Medici y L. Piga, *Thermal treatment for recovery of manganese and zinc from zinc-carbon and alkaline spent batteries*, vol. 32, Rome, Italy: Waste Management, 2012.
- [31] S. Al-Thyabat, T. Nakamura, E. Shibata y A. Iizuka, *Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review*, vol. 45, Japan: Minerals Engineering, 2013.
- [32] F. G. López, *Impactos ambientales causados por megaproyectos de minería a cielo abierto en el estado de Zacatecas, México*, vol. 57, México: Revista de Geografía Agrícola, 2016.
- [33] E. L. Smith, A. P. Abbott y K. S. Ryder, *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*, United Kingdom: Chemical Reviews, 2012.
- [34] S. Al-Thyabat, T. Nakamura, E. Shibata y A. Iizuka, «Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review,» *Minerals Engineering*, vol. 45, pp. 4-17, 2013.
- [35] P. Zhang y T. Yokoyama, «Recovery of metal values from spent nickel - metal hydride rechargeable batteries,» *Journal of power sources*, vol. 77, pp. 116-122, 1999.
- [36] J. Nan y D. Han, «Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries,» *Hydrometallurgy*, vol. 84, pp. 75-80, 2006.
- [37] M. S. Gasser y M. I. Aly, «Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel-metal-hydride batteries using synthetic adsorbent,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 121, pp. 31-38, 2013.
- [38] D. Pant y T. Dolker, «Green and facile method for the recovery of spent Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) based Lithium ion batteries,» *Waste Management*, vol. 60, pp. 689-695, 2017.

- [39] O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki y K. Inoue, «Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable Batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 77, p. 116–122, 1999.
- [40] J. Nan, D. Han, M. Yang, M. Cui y X. Hou, «Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries,» *Hydrometallurgy*, vol. 84, p. 75–80, 2006.
- [41] D. A. Bertuol, A. M. Bernardes y J. A. S. Tenório, «Spent NiMH batteries -The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals,» *Journal of Power Sources*, vol. 193, p. 914–923, 2009.
- [42] M. Gasser y M. Aly, «Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel–metal-hydride batteries using synthetic adsorbent,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 121, p. 31–38, 2013.
- [43] X. Yun, X. Liansheng, T. Jiying, L. Zhaoyang y Z. Li, «Recovery of rare earths from acid leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using solvent extraction,» *Journal of rare earths*, vol. 31, p. 1348, 2015.
- [44] P. Meshram, H. Somani, B. D. Pandey, T. R. Mankhand, H. Deveci y Abhilash, «Two stage leaching process for selective metal extraction from spent nickel metal hydride batteries,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 157, pp. 322-332, 2017.
- [45] B. Zambelli y V. N. Uversky, «Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective,» *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 1864, nº 12, pp. 1714-1731, 2016.
- [46] F. Joseph y M. D. Fowler Jr, «Cobalt,» *American Contact Dermatitis Society*, vol. 27, nº 1, pp. 3-8, 2016.
- [47] G. R.T. Jenkin, A. Z. M. Al-Bassam, R. C. Harris, A. P. Abbott, D. J. Smith, D. A. Holwell, R. J. Chapman y C. J. Stanley, The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals, vol. 87, Leicester, U. K.: Minerals Engineering, 2016.
- [48] K. Larsson y K. Binnemans, Selective extraction of metals using ionic liquids for nickel metal hydride battery recycling, vol. 16, Heverlee, Belgium: Green Chemistry, 2014.
- [49] C. E. Sánchez Fuentes, Síntesis de membrana con líquidos iónicos soportados y su evaluación en la separación de CO₂, México: UAM-A, 2013.
- [50] K. R. Seddon, «Ionic Liquids for Clean Technology,» *J. Chem. Tech. Biotechnol*, vol. 68, pp. 351-356, 1997.
- [51] K. Li, H. Choudhary y R. D. Rogers, «Ionic liquids for sustainable processes: Liquid metal catalysis,» *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 11, pp. 15-21, 2018.

- [52] K. Ghandi, «A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications,» *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, pp. 44-53, 2014.
- [53] T. V. Hoogerstraete y K. Binnemans, «Highly efficient separation of rare earths from nickel and cobalt by solvent extraction with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium nitrate: a process relevant to the recycling of rare earths from permanent magnets and Ni-MH batteries,» *Green Chemistry*, vol. 16, pp. 1506-1594, 2014.
- [54] K. Larsson y K. Binnemans, «Metal Recovery from Nickel Metal Hydride Batteries Using Cyanex 923 in Tricaprylmethylammonium Nitrate from Chloride Aqueous Media,» *J. Sustain. Metall*, vol. 1, p. 161–167, 2015.
- [55] K. Marsh, J. Boxall y R. Lichtenthaler, «Room temperature ionic liquids and their mixtures, a review,» *Fluid phase equilibria*, vol. 219, pp. 93-98, 2004.
- [56] R. D. Rogers y K. R. Seddon, «Ionic liquids - Solvents of the future?,» *Science*, vol. 302, pp. 792-793, 2003.
- [57] T. P. Thuy Pham, C.-W. Cho y Y.-S. Yun, «Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review,» *Water Research*, vol. 44, pp. 352-372, 2010.
- [58] Y. Cui, C. Li, J. Yin, S. Li, Y. Jia y M. Baob, Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride, vol. 236, China: Journal of Molecular Liquids, 2017.
- [59] S. R. Jenny Taubert, «Effect of composition of post etch residues (PER) on their removal in choline chloride–malonic acid deep eutectic solvent (DES) system,» *Microelectronic Engineering*, vol. 114, p. 141–147, 2014.
- [60] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies y R. K. Rasheed, Liquids, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic, vol. 126, United Kingdom: J. AM. CHEM. SOC., 2004.
- [61] Z. Maugeri y P. Domínguez de María, Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based polyols, vol. 2, Germany: The Royal Society of Chemistry, 2012.
- [62] Y. H. You, C. D. Gu, X. L. Wang y J. P. Tu, Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent, vol. 206, China: Surface and Coatings Technology, 2012.
- [63] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies y R. K. Rasheed, «Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 9142-9147, 2004.
- [64] J. Nan, D. Han y X. Zuo, Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, vol. 52, China: Journal of Power Sources 1, 2005.

- [65] G. Saravanan y S. Mohan, Electrodeposition of Fe-Ni-Cr alloy from Deep Eutectic System containing Choline chloride and Ethylene Glycol, vol. 6, India: Int. J. Electrochem. Sci, 2011.
- [66] E. Gómez, P. Cojocar, L. Magagnin y E. Valles, Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent, vol. 658, Barcelona, España: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011.
- [67] E. A. Mernissi Cherigui, K. Sentosun, P. Bouckennooge, H. Vanrompay, S. Bals, H. Terryn y J. Ustarroz, Comprehensive Study of the Electrodeposition of Nickel Nanostructures from Deep Eutectic Solvents: Self-Limiting Growth by Electrolysis of Residual Water, vol. 121, Belgium: The Journal of Physical Chemistry, 2017.
- [68] Y. Wanga, C. Yanga, J. Hea, W. Wanga, N. Mitsuzake y Z. Chenb, Effects of choline chloride on electrodeposited Ni coating from a Watts-type bath, vol. 372, China: Applied Surface Science, 2016.
- [69] A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Jumaa, K. S. Rydera y G. Forrest, A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions, vol. 176, United Kingdom: Electrochimica Acta, 2015.
- [70] A. A. Kityk, D. A. Shaiderov, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko y F. I. Danilov, Choline chloride based ionic liquids containing nickel chloride: Physicochemical properties and kinetics of Ni(II) electroreduction, vol. 245, Ukraine: Electrochimica Acta, 2017.
- [71] B. Scharifker y G. Hills, «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,» *Electrochimica Acta*, vol. 28, nº 7, pp. 879-889, 1983.
- [72] M. G. Montes de Oca Yemha, «Estudios teóricos y experimentales en la nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos bajo condiciones de convección forzada,» UAM-A, México, 2007.
- [73] D. Mazaira, C. Borrás, J. Mostany y B. R. Scharifker, «Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth: Simulation of hierarchical diffusion zones overlap,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 631, p. 22–28, 2009.
- [74] P. Sebastián, L. E. Botello, E. Vallés, E. Gómez, M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker y J. Mostany, «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: A comparative study of electrochemical phase formation from aqueous and deep eutectic solvents,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 793, p. 119–125, 2017.
- [75] B. R. Scharifker y J. Mostany, «Three-Dimensional nucleation with diffusion controlled growth,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 177, pp. 13-23, 1984.
- [76] M. Palomar-Pardave, I. González y N. Batina, «New Insights into Evaluation of Kinetic Parameters for Potentiostatic Metal Deposition with Underpotential and Overpotential Deposition Processes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, nº 15, pp. 3545-3555, 2000.

- [77] J. Aldana-González, J. Olvera-García, M. Montes de Oca y M. Romero-Romo, «Electrochemical quantification of the electro-active surface area of Au nanoparticles supported onto an ITO electrode by means of Cu upd,» *Electrochemistry Communications*, vol. 56, pp. 70-74, 2015.
- [78] J. A. Cobos-Murcia, L. Galicia, A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez-Silva, R. Álvarez-Bustamante, M. Romero-Romo, M. Rosquete-Pina y M. Palomar-Pardavé, «Electrochemical polymerisation of 5-amino-1,10-phenanthroline onto different substrates. Experimental and theoretical study,» *Polymer*, vol. 46, p. 9053–9063, 2005.
- [79] P. V. M. Dixini, V. G. Celante, M. F. F. Lelis y M. B. J. G. Freitas, «Recycling of the anode from spent Ni-MH batteries for synthesis of the lanthanide oxysulfide/oxysulfate compounds used in an oxygen storage and release system,» vol. 260, Brazil, *Journal of Power Sources*, 2014.
- [80] V. E. O. Santos, V. G. Celante, M. F. Lelis y M. B. Freitas, Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni-MH batteries from mobile phones., vol. 218, Brazil: *Journal of Power Sources*, 2012.
- [81] A. P. Abbott, D. L. Davies, G. Capper, K. J. McKenzie y S. U. Obi, «Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, pp. 1280-1282, 2006.
- [82] O. Escamilla Pineda, Recuperación electroquímica de metales a partir de baterías Ni-Cd en disolventes eutécticos profundos, México: UAM-A, 2016.
- [83] A. H. Casimiro, Recuperación electroquímica de Ni a partir de pilas Ni-MH en disolventes eutécticos profundos, México: UAM-A, 20017.
- [84] K. S. G. Montero, Electrodeposición de níquel a partir de la lixiviación de una batería usando un disolvente esutectico profundo., México: UAM-A, 2017.
- [85] A. A. Kityk, D. A. Shaiderov, E. A. Vasil'eva, V. S. Protsenko y F. I. Danilov, «Choline chloride based ionic liquids containing nickel chloride: Physicochemical properties and kinetics of Ni(II) electroreduction,» *Electrochimica Acta*, vol. 245, p. 133–145, 2017.
- [86] A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Jum, K. S. Ryder y G. Forrest, «A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions,» *Electrochimica Acta*, vol. 176, p. 718–726, 2015.
- [87] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed y V. Tambyrajah, «Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures,» *Chem Commun, he Royal Society of Chemistry*, pp. 70-71, 2003.
- [88] V. G. Celante, M. F. F. Lelis y M. B. J. G. Freitas, «Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni–MH batteries from mobile phones,» *Journal of Power Sources*, vol. 218, pp. 435-444, 2012.

- [89] E. Gómez, P. Cojocar, L. Magagnin y E. Valles, «Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 658, p. 18–24, 2011.
- [90] P. Guillamat, M. Cortés, E. Vallés y E. Gómez, «Electrodeposited CoPt films from a deep eutectic solvent,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 206, p. 4439–4448, 2012.
- [91] T. L. Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Romero-Romo y M. Palomar-Pardavé, «Electrochemical Synthesis of Cobalt with Different Crystal,» *Journal of The Electrochemical Society Structures from a Deep Eutectic Solvent*, vol. 165, nº 7, pp. D285-D290, 2018.
- [92] M. Palomar-Pardavé, E. Garfias-García, M. Romero-Romo, E. Garfias-García, M. T. Ramírez-Silva y N. Batina, «Influence of the substrate's surface structure on the mechanism and kinetics of the electrochemical UPD formation of a copper monolayer on gold,» *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 10083–10092, 2011.